



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Adsorción de Cobalto presente en disoluciones acuosas mediante arcillas

Autor

Diego Zapater Bes

Directoras

Eva Francés Pérez
Rosa Mosteo Abad

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente
2015

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría dar las gracias al Grupo de Calidad y Tratamiento de Aguas por permitirme realizar este trabajo con ellos y utilizar sus instalaciones y equipos, en particular a Noelia y Silvia, que han estado dispuestas a ayudarme siempre que lo he necesitado.

A Eva Francés y Rosa Mosteo por dirigir este proyecto y por toda su paciencia, dedicación y ganas.

Igualmente, me gustaría agradecer a MYTA, del grupo SAMCA, por suministrarme las arcillas para el trabajo, y a Irene Micolau por hacer la caracterización BET de las mismas.

A mis compañeros de carrera, por las experiencias que hemos compartido a lo largo de estos años y que sin duda nunca olvidaré.

Por último, pero no por ello menos importante, gracias a mi familia por su apoyo en todas las decisiones que he tomado y porque sin ellos no habría llegado hasta aquí.



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. DIEGO ZAPATER BES,

con nº de DNI 73010174D en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
Grado en Ingeniería Química, (Título del Trabajo)
Adsorción de Cobalto presente en disoluciones acuosas mediante arcillas

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 24 de Septiembre de 2015

Fdo: DIEGO ZAPATER BES

RESUMEN

Este trabajo se ha realizado en el laboratorio de Calidad y Tratamiento de Aguas, en el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura (E.I.N.A) perteneciente a la Universidad de Zaragoza.

El trabajo se centra en el tratamiento de agua sintética contaminada por cobalto mediante un proceso de adsorción utilizando dos arcillas (atapulgita y sepiolita), de forma que se busca conocer cuál de las dos resulta más eficaz y en qué condiciones.

Para la investigación se ha comenzado con una caracterización de las arcillas y con un estudio del comportamiento de las mismas en disolución, en presencia o no de cobalto.

Las variables estudiadas son entre otras: el pH, el tipo y dosis de la arcilla y la concentración del metal, de forma que se obtengan las condiciones óptimas para la adsorción de metales en aguas residuales reales.

Además de esto, este trabajo pretende dar a conocer si la adsorción de cobalto presente en una disolución acuosa se ajusta a los modelos teóricos de Langmuir y Freundlich, y en ese caso, obtener los parámetros que caracterizan dichos modelos.

Mediante los ensayos realizados se puede concluir que, en general, es mejor utilizar sepiolita como adsorbente para cualquier valor de pH inicial y de concentración de cobalto. El pH óptimo de adsorción de cobalto se sitúa en torno a pH neutro y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio debe estar por encima de 24 horas.

Respecto a las isothermas planteadas, la adsorción de cobalto se ajusta al modelo de Langmuir para ambas arcillas (atapulgita y sepiolita) obteniéndose una capacidad máxima de adsorción (definida como mg Co adsorbidos/ g de arcilla) de 6.305 (mg/g) y 8.865 (mg/g), para atapulgita y sepiolita respectivamente.

ÍNDICE

1	Introducción y objetivos.....	16
2	Antecedentes	17
2.1	Metales pesados, origen	17
2.2	Fenómeno de adsorción.....	18
2.3	Estudio teórico del fenómeno de adsorción	20
2.3.1	Modelo de Langmuir	20
2.3.2	Modelo de Freundlich	20
2.4	Influencia de las condiciones de operación	21
2.5	Adsorbentes de bajo coste.....	22
3	Comportamiento de las arcillas en agua destilada	24
3.1	Arcilla Atalpulgita	24
3.2	Arcilla Sepiolita	26
4	Comportamiento de las arcillas en disoluciones con cobalto.....	29
4.1	Arcilla Atalpulgita	29
4.2	Arcilla Sepiolita	32
4.3	Comparativa de resultados	35
4.3.1	Efecto de la adición de cobalto	35
4.3.2	Efecto del tipo de arcilla.....	38
5	Ajuste y cálculo de las isotermas de adsorción.....	41
5.1	Resultados	42
5.2	Ajuste según el modelo de Langmuir.....	44
5.3	Ajuste según el modelo de Freundlich	46
6	Conclusiones y viabilidad del proceso	49
7	Bibliografía	50
Anexo A	Reactivos y equipos experimentales o de análisis	52
A.1	Disolución de cobalto	52
A.2	Para el ajuste del pH.....	52
A.3	Reactivos para la medición de calcio y magnesio	52
A.4	Agitador magnético múltiple	52
A.5	Balanza de precisión.....	53

A.6	Equipo de análisis de cobalto: dispositivo multiparamétrico	54
A.7	Equipo de medida del pH: pHmetro	55
A.8	Arcilla Atalpulgita	56
A.9	Arcilla Sepiolita	58
Anexo B	Resultados de la caracterización de las arcillas	61
B.1	Ensayos con cobalto en disolución	61
B.2	Ensayos de adsorción para distintas concentraciones de cobalto	67
B.3	Comparativa de resultados	68
B.3.1.	Arcilla atalpulgita.....	68
B.3.2.	Arcilla sepiolita	71
Anexo C	Métodos de análisis	74
C.1	Método semicuantitativo estandarizado 8078, medición del cobalto presente en disolución.....	74
C.2	Método de medida de Ca^{2+} y Mg^{+2} presentes en disolución	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Variación del pH final en función del pH inicial y de la dosis de atalpulgita.....	24
Figura 2. Incremento de pH final en función del pH inicial y de la dosis de atalpulgita.....	25
Figura 3. Concentración de Ca^{2+} en función del pH inicial y de la dosis de atalpulgita.....	25
Figura 4. Concentración de Mg^{2+} en función del pH inicial y de la dosis de atalpulgita.....	26
Figura 5. Variación del pH final en función del pH inicial y de la dosis de sepiolita.....	27
Figura 6. Incremento de pH en función del pH inicial y de la dosis de sepiolita.....	27
Figura 7. Concentración de Ca^{2+} en función del pH inicial y de la dosis de sepiolita.....	28
Figura 8. Concentración de Mg^{2+} en función del pH inicial y de la dosis de sepiolita.....	28
Figura 9. Variación del pH final en función del pH inicial y de la dosis de atalpulgita en disolución con cobalto.....	29
Figura 10. Incremento de pH en función del pH inicial y de la dosis de atalpulgita en disolución con cobalto.....	30
Figura 11. Concentración de Ca^{2+} en función del pH inicial y de la dosis de atalpulgita en disolución con cobalto.....	30
Figura 12. Concentración de Mg^{2+} en función del pH inicial y de la dosis de atalpulgita en disolución con cobalto.....	31
Figura 13. Concentración de Co^{2+} en disolución en función del pH inicial para atalpulgita en disolución con cobalto.....	31
Figura 14. Variación del pH final en función del pH inicial y de la dosis de sepiolita en disolución con cobalto.....	32
Figura 15. Incremento de pH en función del pH inicial y de la dosis de sepiolita en disolución con cobalto.....	33
Figura 16. Concentración de Ca^{2+} en función del pH inicial y de la dosis de sepiolita en disolución con cobalto.....	33

Figura 17. Concentración de Mg^{2+} en función del pH inicial y de la dosis de sepiolita en disolución con cobalto.....	34
Figura 18. Concentración de Co^{2+} en disolución en función del pH inicial para sepiolita en la disolución con cobalto.	34
Figura 19. Variación del pH final en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para atalpulgita.	35
Figura 20. Concentración de Ca^{2+} en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para atalpulgita.	36
Figura 21. Concentración de Mg^{2+} en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para atalpulgita.	36
Figura 22. Variación del pH final en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para sepiolita.....	37
Figura 23. Concentración de Ca^{2+} en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para sepiolita.....	37
Figura 24. Concentración de Mg^{2+} en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para sepiolita.....	38
Figura 25. Variación del pH final en función del pH inicial y del tipo de arcilla.....	38
Figura 26. Concentración de Ca^{2+} en disolución en función del pH inicial y del tipo de arcilla.....	39
Figura 27. Concentración de Mg^{2+} en disolución en función del pH inicial y del tipo de arcilla.....	39
Figura 28. Concentración de Co^{2+} en disolución en función del pH inicial y del tipo de arcilla.....	40
Figura 29. Isotherma de adsorción de cobalto en atalpulgita.	42
Figura 30. Isotherma de adsorción de cobalto en sepiolita.....	43
Figura 31. Ajuste de la isoterma con los datos obtenidos para el ensayo con atalpulgita según el modelo de Langmuir.	44
Figura 32. Ajuste de la isoterma con los datos obtenidos para el ensayo con sepiolita según el modelo de Langmuir.	45
Figura 33. Ajuste de la isoterma con los datos obtenidos para el ensayo con atalpulgita según el modelo de Freundlich.	47
Figura 34. Ajuste de la isoterma con los datos obtenidos para el ensayo con sepiolita según el modelo de Freundlich	48
Figura A1. Agitador magnético múltiple usado en los ensayos.	53
Figura A2. Balanza de precisión usada en los ensayos.....	54

Figura A3. Equipo multiparamétrico usado en los ensayos.	55
Figura A4. pHmetro usado en los ensayos.	56
Figura A5. Arcilla Atalpulgita	58
Figura A6. Arcilla Sepiolita.....	60
Figura A7. Rendimiento de adsorción en función del pH inicial para atalpulgita con cobalto en disolución.....	62
Figura A8. Concentración final de Ca^{2+} y Mg^{2+} en función del pH inicial para atalpulgita (1 g/ L) con cobalto en disolución.	62
Figura A9. Concentración final de Ca^{2+} y Mg^{2+} en función del pH inicial para atalpulgita (5 g/ L) con cobalto en disolución.	63
Figura A10. Concentración final de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Co^{2+} en función del pH inicial para atalpulgita (10 g/ L) con cobalto en disolución.	63
Figura A11. Representación del rendimiento de adsorción en función del pH inicial para la sepiolita con cobalto en la disolución.	64
Figura A12. Concentración final de Ca^{2+} y Mg^{2+} en función del pH inicial para sepiolita (1 g/ L) con cobalto en disolución.	65
Figura A13. Concentración final de Ca^{2+} y Mg^{2+} en función del pH inicial para sepiolita (5 g/ L) con cobalto en disolución.	65
Figura A14. Concentración final de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Co^{2+} en función del pH inicial para sepiolita (10 g/ L) con cobalto en disolución.....	66
Figura A15. Representación del rendimiento de adsorción de cobalto para ambas arcillas.....	66
Figura A16. Representación del rendimiento de adsorción de cobalto para la atalpulgita variando la concentración de cobalto (dosis de arcilla = 10 g/ L).	67
Figura A17. Representación del rendimiento de adsorción de cobalto para la sepiolita variando la concentración de cobalto (dosis de arcilla = 10 g/ L).	68
Figura A18. Variación del pH final en función del pH inicial y de la presencia de cobalto para atalpulgita (1 g/ L).	68
Figura A19. Concentración de Ca^{2+} en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para atalpulgita (1 g/ L).	68
Figura A20. Concentración de Mg^{2+} en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para atalpulgita (1 g/ L).	69
Figura A21. Variación del pH final en función del pH inicial y de la presencia de cobalto para atalpulgita (5 g/ L).	69
Figura A22. Concentración de Ca^{2+} en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para atalpulgita (5 g/ L).	70

Figura A23. Concentración de Mg^{2+} en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para atalpulgita (5 g/ L).	70
Figura A24. Variación del pH final en función del pH inicial y de la presencia de cobalto para sepiolita (1 g/ L).	71
Figura A25. Concentración de Ca^{2+} en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para sepiolita (1 g/ L).	71
Figura A26. Concentración de Mg^{2+} en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para sepiolita (1 g/ L).	72
Figura A27. Variación del pH final en función del pH inicial y de la presencia de cobalto para sepiolita (5 g/ L).	72
Figura A28. Concentración de Ca^{2+} en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para sepiolita (1 g/ L).	73
Figura A29. Concentración de Mg^{2+} en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para sepiolita (5 g/ L).	73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Propiedades del cobalto (Fuente: LENNTECH, 2015).....	18
Tabla 2.	Adsorbentes de bajo coste.....	23
Tabla 3.	Datos obtenidos para el ajuste de las isothermas, arcilla atalpulgita.	42
Tabla 4.	Datos obtenidos para el ajuste de las isothermas, arcilla sepiolita, pH _{inicial} =7, dosis de arcilla =10 g/ Ly tiempo de contacto =48 horas.	43
Tabla 5.	Comparación de los valores obtenidos de los parámetros de la isoterma de Langmuir por diferentes autores.....	46
Tabla 6.	Valores del ensayo con atalpulgita para la representación de la forma lineal de la ecuación de Freundlich (ecuación 4).	46
Tabla 7.	Valores del ensayo con sepiolita para la representación de la forma lineal de la ecuación de Freundlich (ecuación 4).	47
Tabla A1.	Características de la arcilla atalpulgita. (Fuente: MYTA S.A y Micolau).....	57
Tabla A2.	Características de la arcilla sepiolita. (Fuente: MYTA S.A y Micolau).....	59
Tabla A3.	Datos de la adsorción en atalpulgita para el ensayo con cobalto en la disolución (dosis de arcilla = 10 g/ L).....	61
Tabla A4.	Datos de la adsorción en sepiolita para el ensayo con cobalto en la disolución (dosis de arcilla = 10 g/ L).....	64
Tabla A5.	Cationes y su concentración mínima necesaria para que se produzcan interferencias en la medida de cobalto (Fuente: HACH).....	75

1 Introducción y objetivos

Partiendo de la base de que la contaminación del agua es uno de los principales problemas ambientales de hoy en día, ya que ésta es escasa e indispensable para la vida, se propone este Trabajo de Fin de Grado como una de las opciones que existen hoy en día para abordar el problema de la contaminación de las aguas. Entre las fuentes de contaminación del agua más peligrosas se encuentran los metales pesados, debido a que son elementos ampliamente utilizados en procesos industriales, muy tóxicos y de difícil eliminación.

La presencia de metales pesados en el agua ha sido fuente de investigación durante muchos años por lo que han surgido diversas técnicas de tratamiento como son la precipitación química, el intercambio iónico o la filtración por membrana, pero estas son complejas y costosas por lo que cada vez más se plantean alternativas de bajo coste como la adsorción (Fu & Wang, 2011). En este trabajo de investigación se pretende seguir dicha línea de actuación proponiendo un método de tratamiento para aguas sintéticas contaminadas por metales pesados, basado en la adsorción mediante arcillas de bajo coste.

Entre los metales pesados que existen, se ha elegido estudiar la contaminación de las aguas por cobalto, en su forma Co^{2+} , debido a que este es un metal utilizado en gran variedad de aplicaciones médicas, electrónicas, metalúrgicas y químicas. El tratamiento propuesto para éste ha sido la adsorción con dos arcillas diferentes, sepiolita y atalpulgita (esta última también denominada paligorskita).

Con el fin de comprobar si la adsorción es un método efectivo se pretende realizar ensayos de adsorción y ajustar los resultados obtenidos en el laboratorio a los modelos teóricos de Langmuir y Freundlich, calculándose los parámetros que los caracterizan.

Los objetivos fijados en este trabajo son los siguientes:

- Estudio bibliográfico sobre la adsorción de cobalto, en su forma Co^{2+} , y estudio sobre la naturaleza de las arcillas a utilizar para conocer los materiales con los que se trabaja.
- Ensayos de caracterización del comportamiento de las arcillas en disoluciones sintéticas con y sin cobalto. Para ello se estudia la influencia del pH inicial y de la dosis de arcilla, con el fin de conocer las condiciones óptimas de estos parámetros.
- Estudio del efecto que producen el pH inicial y la dosis de arcilla en el pH final de la muestra y en la disolución de los iones presentes en las arcillas (Ca^{2+} y Mg^{2+}).
- Ensayos de adsorción con distintas concentraciones de cobalto con el fin de realizar el ajuste y cálculo de las isothermas de adsorción mediante los modelos teóricos de Langmuir y Freundlich.
- Comparación entre los resultados obtenidos para cada una de las dos arcillas, con el fin de conocer cuál será mejor para el proceso de tratamiento de las aguas contaminadas con cobalto, así como determinar el rendimiento de reducción de cobalto en el agua para cada caso.
- Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los obtenidos por otros autores en la literatura.

2 Antecedentes

2.1 Metales pesados, origen

El termino de metal pesado se refiere a cualquier elemento químico metálico que tenga una relativa alta densidad y sea tóxico o venenoso en concentraciones bajas. Algunos de estos metales pesados son cromo (Cr), talio (Tl), cobalto (Co) o plomo (Pb).

La procedencia de los metales pesados encontrados en las aguas residuales es variada, asociándose las fuentes de contaminación a pequeñas industrias establecidas en zonas urbanas o en polígonos industriales carentes de plantas de tratamiento, a talleres de automóviles, a grandes infraestructuras como puertos y aeropuertos, a grandes áreas comerciales, al baldeo y limpieza de calles, vertidos ilegales a la red de alcantarillado, vertidos de taladrinas o a la corrosión de tuberías y depósitos metálicos.

En resumen, se está ante un problema complejo en el que los agentes contaminantes son variados, las fuentes de procedencia son diversas y las vías o rutas seguidas por los distintos contaminantes, frecuentemente, escapan al control necesario para evitar efectos indeseados sobre el entorno natural y urbano (Barrios, 2012)

El cobalto, propiedades y uso

Elemento químico metálico, Co, con número atómico de 27 y un peso atómico de 58.93 se parece al hierro y al níquel, tanto en estado libre como combinado. Se encuentra distribuido con amplitud en la naturaleza y forma, aproximadamente, el 0.001% del total de las rocas ígneas de la corteza terrestre. Se halla en meteoritos, estrellas, en el mar, en aguas dulces, suelos, plantas, animales y en los nódulos de manganeso encontrados en el fondo del océano.

Se observan trazas de cobalto en muchos minerales de hierro, níquel, cobre, plata, manganeso y zinc, pero los minerales de cobalto de mayor importancia para el comercio son los arseniuros, óxidos y sulfuros. El cobalto y sus aleaciones son resistentes al desgaste y a la corrosión, aun a temperaturas elevadas, por lo que una de sus principales aplicaciones sea formar parte de aleaciones de otros metales como hierro.

El cobalto es ferromagnético y se parece al hierro y al níquel, en su dureza, resistencia a la tensión, capacidad de uso en maquinaria, propiedades térmicas y comportamiento electroquímico. Al metal no lo afectan el agua ni el aire en condiciones normales, pero sí lo hacen los ácidos sulfúrico, clorhídrico y nítrico. El cobalto presenta valencias variables y forma iones complejos y compuestos coloreados, como hacen todos los compuestos de transición. La Tabla 1 resume sus propiedades (LENNTECH, 2015).

Tabla 1. Propiedades del cobalto (Fuente: LENNTECH, 2015).

Nombre	Cobalto
Número atómico	27
Valencia	2,3
Estado de oxidación	+3
Electronegatividad	1.8
Radio covalente (Å)	1.26
Radio iónico (Å)	0.63
Radio atómico (Å)	1.25
Configuración electrónica	[Ar]3d ⁷ 4s ²
Primer potencial de ionización (eV)	7.90
Masa atómica (g/mol)	58.93
Densidad (g/ml)	8.9
Punto de ebullición (°C)	2900
Punto de fusión (°C)	1495
Descubridor	George Brandt en 1737

Entre sus aplicaciones comerciales más importantes está la preparación de aleaciones, ya sean aleaciones magnéticas, aleaciones para máquinas y herramientas o aleaciones de uso dental y quirúrgico. Además, su isótopo radiactivo producido artificialmente, cobalto-60, se utiliza mucho en la industria, la investigación y la medicina.

2.2 Fenómeno de adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual una sustancia (adsorbato) queda fijada en la superficie de otra (adsorbente); por otra parte el proceso de intercambio iónico supone un intercambio de una sustancia o ión por otra sobre la superficie del sólido. La principal distinción entre adsorción e intercambio iónico es que las ecuaciones que describen la adsorción consideran solamente una especie química, de manera que la distribución del soluto entre la disolución y el sólido responde a una relación simple, lineal o no, mientras que las ecuaciones para el intercambio iónico tienen en cuenta todos los iones que compiten por los lugares de intercambio.

Un adsorbente es un sólido que tiene la capacidad de retener sobre su superficie un componente presente en corrientes líquidas o gaseosas. Se caracteriza por una alta superficie específica y por su inercia química frente al medio en el que se va a utilizar. Para el tratamiento de agua mediante procesos de adsorción se pueden usar diferentes adsorbentes inorgánicos como carbón activo, resina adsorbentes de intercambio iónico, óxidos metálicos, hidróxidos alcalinos, carbonatos ácidos, alúmina activada o arenas, o también pueden usarse otros de naturaleza orgánica como cascarilla de avena, fibra de alfalfa, celulosa o cáscara de arroz.

Cabe distinguir tres tipos de adsorción según sea la atracción entre el soluto y el adsorbente, así estas son las siguientes:

- Adsorción física; en ella la fuerza impulsora es la fuerza de Van der Waals, esta hace que la molécula adsorbida no esté fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien libre de trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción, en general, predomina a temperaturas bajas.
- Adsorción química; si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción. Las energías de

adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada.

- Intercambio iónico; la adsorción de tipo eléctrico es la que principalmente se da en el intercambio iónico y es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie de otra como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie, este será el caso ya que las arcillas, a valores de pH en torno a pH neutro, están cargadas negativamente. El hecho de que sus cargas negativas libres de superficie sean compensadas por la adsorción de cationes, hace que este sea un intercambio catiónico (Appelo & Postma, 1993).

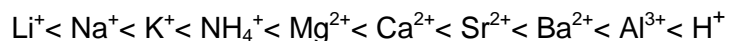
Según esto, en este trabajo al proceso se le denomina adsorción pero según la definición anterior se trata de intercambio iónico, puesto que los iones presentes en la disolución compiten en el intercambio, aun con esto los procesos reales suelen ser combinación de intercambio iónico, quimisorción y adsorción física, por lo que no es fácil asemejar este proceso únicamente con una de las tres.

Respecto al enlace que forman el adsorbente y el adsorbato, su fuerza depende del catión, de su valencia, tamaño efectivo e hidratación, y de las características del adsorbente. En principio, los iones de igual carga son adsorbidos con igual fuerza sobre la superficie sólida cargada; en la práctica, sin embargo, el radio hidratado determina la fuerza de adsorción, siendo más fuertemente retenidos los de menor radio hidratado, ya que poseen mayor facilidad para desplazarse. (Appelo & Postma, 1993)

Hay que tener en cuenta que la hidratación es directamente proporcional a la carga del ión e inversamente proporcional al radio iónico, según esto se puede decir que la fuerza del enlace es directamente proporcional al radio iónico por lo que aquellos cationes con un radio iónico mayor formarán enlaces más fuertes y tendrán preferencia frente a los de menor radio iónico.

Por otra parte, los iones multivalentes se concentran en la doble capa preferentemente sobre los monovalentes. Es decir, los iones divalentes son adsorbidos más fuertemente que los monovalentes. Esta selectividad, que favorece la adsorción de cationes de mayor carga, crece con la dilución y favorece la retención de los iones de mayor carga.

No existe unanimidad entre los autores a la hora de establecer un orden prioritario de adsorción entre los diferentes cationes, por lo que en este trabajo se seguirá la serie liotrópica o de Hofmeister, la cual es la siguiente (Hofmeister, 2004):



Esta serie implica que a pesar de que el catión hidrógeno es monovalente se adsorbe con mayor fuerza que otros como Ca^{2+} o Mg^{2+} por lo que interesará trabajar a pH alto o neutro con el fin de disminuir la cantidad de iones H^+ disponibles para el intercambio y así aumentar el rendimiento de adsorción de cobalto.

Algunos cationes pueden ser fijados irreversiblemente en las arcillas. Tal es el caso de los cationes de gran tamaño no hidratados (NH_4^+ y K^+), del Li^+ , por su pequeño radio fuertemente hidratado y del Mg^{2+} , que forma parte de la red estructural de la arcilla (Appelo & Postma, 1993). La adsorción irreversible tiende a ocurrir cuando hay fuertes interacciones químicas entre el adsorbente y el adsorbato.

Sin embargo, para el caso de la atalpulgita estos iones Mg^{2+} de la red estructural de la arcilla pueden ser sustituidos por iones Co^{2+} , esto se debe a que el radio hidratado del ión magnesio es muy similar al del cobalto: rhMg : 4.28 Å; rhCo : 4.23 Å, (Nightingale, 1959), haciendo posible la sustitución en la estructura de la arcilla (He, 2011).

2.3 Estudio teórico del fenómeno de adsorción

En este trabajo se ha estudiado de forma teórica el proceso de adsorción de cobalto en las dos arcillas mediante las isothermas de Langmuir y Freundlich. El objetivo es determinar si el fenómeno de adsorción de los cationes Co^{2+} en las arcillas se ajusta a alguno de estos dos modelos, a ambos o a ninguno para poder predecir la capacidad máxima de adsorción que tiene cada arcilla para el cobalto.

2.3.1 Modelo de Langmuir

Este modelo se desarrolló originariamente para representar la adsorción gas-sólido con carbón activo. En este modelo la atracción entre los iones de metal y la superficie del sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas y no tiene en cuenta las agrupaciones moleculares ni las variaciones de energía de la interacción con el material. La principal hipótesis del modelo es que la superficie de adsorción es uniforme.

La isoterma de Langmuir se basa en asumir que el adsorbato se fijará sobre el adsorbente formando una monocapa sobre su superficie y que no existirá interacción lateral entre las moléculas de adsorbato fijadas (Langmuir, 1918).

La ecuación 1 representa el modelo de Langmuir.

$$q_e = \frac{C_e \cdot b \cdot q_{\text{máx}}}{1 + C_e \cdot b} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde C_e es la concentración de equilibrio de iones cobalto (mg/L); q_e es la cantidad de iones cobalto adsorbidos por unidad de peso del adsorbente (mg/g); $q_{\text{máx}}$ es la capacidad máxima de adsorción (mg/g); b es la constante de equilibrio de adsorción (L/mg).

La ecuación 1 se puede hacer lineal de la siguiente forma:

$$q_e = \frac{C_e \cdot b \cdot q_{\text{máx}}}{1 + C_e \cdot b} \rightarrow \frac{q_e}{C_e} = \frac{b \cdot q_{\text{máx}}}{1 + C_e \cdot b} \rightarrow \frac{C_e}{q_e} = \frac{1 + C_e \cdot b}{b \cdot q_{\text{máx}}}$$

Obteniéndose la ecuación 2, forma linealizada de la ecuación de Langmuir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{\text{máx}}} + \frac{C_e}{q_{\text{máx}}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Mediante las ecuaciones 1 y 2 se determinará si los resultados obtenidos en el laboratorio se ajustan de forma correcta al modelo de Langmuir y por tanto se conocerá la capacidad de adsorción máxima de cobalto que tiene cada arcilla.

2.3.2 Modelo de Freundlich

Este modelo tiene un origen empírico y, al igual que en el modelo de Langmuir, la adsorción es función de la concentración de equilibrio, sin tener en cuenta la presencia de otros iones en disolución.

La isoterma de Freundlich se basa en la adsorción multicapa en una superficie heterogénea (Freundlich, 1906), y la ecuación que la representa es la ecuación 3.

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde C_e es la concentración de equilibrio de iones cobalto (mg/L); q_e es la cantidad de iones de cobalto adsorbidos por unidad de peso del adsorbente (mg/g); K y n son las constantes propias del sistema.

La ecuación 3 puede hacerse lineal tomando logaritmos, de forma que se obtiene la ecuación 4.

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (\text{Ec. 4})$$

Mediante las ecuaciones 3 y 4 se determinará si los resultados obtenidos en el laboratorio se ajustan de forma correcta al modelo de Freundlich y por tanto conocerá la capacidad de adsorción máxima de cobalto que tienen las arcillas.

2.4 Influencia de las condiciones de operación

Las condiciones de operación son parámetros clave para determinar la eficacia del proceso de adsorción en la reducción del contenido de cobalto en el agua, por lo que se deberán escoger cuidadosamente. Estos parámetros son la temperatura, el pH inicial de la disolución, la dosis de arcilla, la concentración inicial de cobalto y el tiempo de contacto.

Influencia del pH

El pH inicial de la disolución es una de las variables más importantes en el proceso puesto que determina la adsorción de los iones metálicos en la interfase arcilla- agua. Según lo comentado en el apartado 2.2, en relación a la serie de Hofmeister, no interesa trabajar a pH inicial bajo ya que el ion H^+ tendrá preferencia para intercambiarse frente al ión Co^{2+} y por tanto el rendimiento de adsorción será menor. Por otra parte, el pH tampoco debe ser demasiado alto puesto que los iones Co^{2+} reaccionan con los OH^- de la disolución; precipitando como hidróxido de cobalto (II) ($Co(OH)_2$) (He, 2011).

Influencia del tiempo de contacto

El tiempo de contacto es otra de las variables que determinan el resultado del proceso de adsorción, sin embargo, en este trabajo solo interesa conocer el tiempo al que se alcanza el equilibrio, en el cual la adsorción de cobalto será máxima. Debido a esto, se selecciona un tiempo suficientemente alto para que se alcance dicho equilibrio.

Influencia de la temperatura y de la velocidad de agitación

Tanto la temperatura como la velocidad de agitación son dos variables que influyen en el proceso. Respecto a la temperatura, se realizan ensayos a temperatura ambiente ya que las aguas residuales se tratan en instalaciones en las que no se modifica la temperatura del agua. A pesar de esto, se conoce que la adsorción esta favorecida a mayores temperaturas (He, 2011).

Influencia de la dosis de arcilla

La dosis de arcilla influye en gran medida en la adsorción debido a que, a priori, cuanta más arcilla se añada a la disolución mayor será la cantidad de cobalto que se puede retirar de la misma. Para conocer la dosis óptima de arcilla se realizan ensayos variando este parámetro.

Influencia de la concentración de cobalto

Respecto a la concentración de cobalto, esta dependerá de su origen, por tanto es necesario realizar ensayos en los que se varíe ésta para observar su influencia en el proceso de adsorción. Según la bibliografía, el porcentaje de cobalto adsorbido es menor cuanto mayor es la concentración inicial de cobalto, esto se debe a que existe mayor cantidad de iones Co^{2+} presentes en la disolución para la misma dosis de arcilla (Al-Shahrani, 2013), favoreciendo el desplazamiento del equilibrio.

2.5 Adsorbentes de bajo coste

Aunque el carbón activo ha sido sin duda el más popular y ampliamente utilizado adsorbente, sigue siendo un material caro, por ello en los últimos años, se ha intensificado la búsqueda de adsorbentes de bajo costo, llamando la atención materiales disponibles en grandes cantidades como, materiales naturales, residuos agrícolas o subproductos industriales que pueden ser utilizados como adsorbentes con poco procesamiento.

Debido a su disponibilidad y bajo coste, materiales naturales como el quitosan o chitosan, zeolitas, arcillas o productos residuales de las operaciones industriales como cenizas se clasifican como adsorbentes de bajo coste.

Otro adsorbente es la arcilla, que se considera como una buena alternativa a utilizar como adsorbente no convencional debido a que es abundante en la mayoría de los continentes y presentan propiedades óptimas de adsorción e intercambio iónico. Es un material de naturaleza inorgánica, de baja granulometría, constituido por partículas pequeñas ($< 2 \mu\text{m}$). Su gran capacidad de adsorción es atribuida principalmente a su estructura cargada negativamente, elevada área superficial y gran porosidad (Barrios, 2012).

Con el fin de ahorrar costes en algunos procesos que involucran metales, se ha estudiado la posibilidad de utilizar como adsorbentes los productos secundarios de dichos procesos. Algunos de estos son las cenizas volátiles, las escorias de la producción de hierro y acero, lodos o carbón.

Además de materiales inorgánicos se ha estudiado la posibilidad de introducir materiales orgánicos como adsorbentes de bajo coste, algunos de estos son la piel de naranja, serrín, piel de plátano, café, cáscaras de arroz, avellana y almendra, lana o cactus.

En la Tabla 2 se presentan algunas de las alternativas estudiadas por diversos autores.

Tabla 2. Adsorbentes de bajo coste.

Adsorbente	Metal adsorbido	Dosis óptima (g/L)	Concentración inicial de metal (mg/L)	pH óptimo	Capacidad de adsorción (mg/g)	Autor
Cenizas volátiles	Ni(II)	10	12	6.5	1.7	Gupta et al. (2003)
Escorias de hierro	Pb(II)	2	200	3.5 - 8.5	95.24	Feng et al. (2004)
Escorias de acero	Cu(II)	2	200	5.2 - 8.5	16.21	Feng et al. (2004)
Carbón	Zn(II)	10	100	4	1.20	Karabulut et al. (2000)
Lodos	Ni(II)	1	5.1	> 8	0.32	Weng (2002)
Piel de naranja	Ni(II)	1	25	6 - 8	6.01	Annadurai et al. (2002)
Serrín	Cr(VI)	2.4	100	2.0	15.82	Dakiky et al. (2002)
Piel de plátano	Cu(II)	1	25	6 - 8	4.75	Annadurai et al. (2002)
Café	Cd(II)	10	200	7 - 9	39.8	Boonamnuyvitaya et al. (2004)
Cáscara de arroz	Cr(VI)	12	10	2.0	0.79	Bishnoi et al. (2003)
Cáscara de avellana	Cr(VI)	2.5	1000	1.0	170	Koby (2004)
Cáscara de almendra	Ni(II)	5	250	5.0	37.17	Hasar (2003)
Lana	Cr(VI)	2.4	100	2.0	41.15	Dakiky et al. (2002)
Cactus	Cr(VI)	2.4	100	2.0	7.08	Dakiky et al. (2002)

3 Comportamiento de las arcillas en agua destilada

Estos ensayos se realizan para ver cómo se comportan las arcillas en suspensión con agua destilada. Para ello se va a variar tanto la dosis de arcilla como el pH inicial de las suspensiones y se va a estudiar el efecto en el pH final y la concentración de Mg^{2+} y Ca^{2+} en disolución.

Se han estudiado dos tipos de arcillas (atapulgita y sepiolita) de las cuales se estudian tres dosis, las correspondientes a 1, 5 y 10 $\frac{g \text{ arcilla}}{L}$, mientras que el pH inicial de las disoluciones se varía entre 2.5 y 7.5 aproximadamente.

Se preparan cinco disoluciones de 100 mL para cada experimento, estas se agitan mediante un agitador magnético múltiple y a una velocidad de 200 rpm. Como tiempo de contacto se escoge 24 horas puesto que se conoce que es un tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio del proceso (He, 2011). Los ensayos se realizan en un agitador magnético múltiple (véase Anexo A, apartado A.4). Por otra parte se escoge una velocidad de agitación de 200 rpm ya que se conoce que es suficiente para proporcionar el contacto necesario entre la arcilla y la disolución favoreciendo el proceso de adsorción (Chen & Wang, 2007).

La medición de magnesio y calcio en la disolución se realiza mediante los métodos estandarizados SM 2340 C para la dureza total y SM 3550-Ca B para el calcio (APHA, 1997). Ambos métodos se desarrollan en el Anexo C, apartado C.2.

La medición del pH se realiza con un pHmetro de la marca Crison, modelo GLP21 (ver Anexo A, apartado A.7).

3.1 Arcilla Atapulgita

La influencia del pH inicial y de la dosis de atapulgita en el pH final se muestra en la Figura 1.

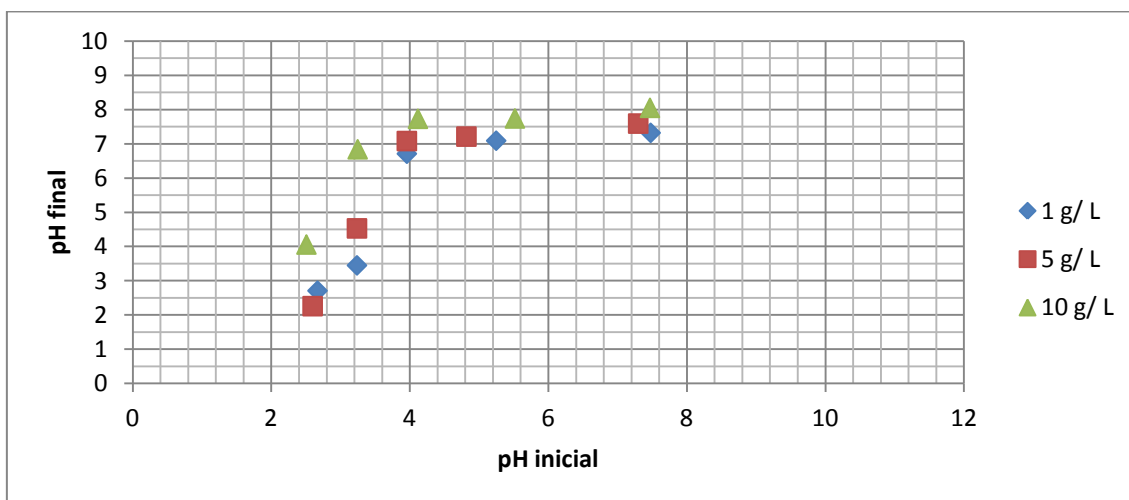


Figura 1. Variación del pH final en función del pH inicial y de la dosis de atapulgita.

En la Figura 1 se puede apreciar como el pH final aumenta al hacerlo el pH inicial de la suspensión, puesto que para pH inicial muy ácido la arcilla ocupa todas sus cargas negativas superficiales con iones hidrógeno pero se satura antes de poder elevar el pH hasta el punto de pH neutro.

En cuanto a la dosis, se observa cómo ésta afecta ligeramente ya que a dosis más altas el pH final es algo superior, esto puede explicarse ya que las arcillas en disolución se comportan de forma básica puesto que poseen cargas negativas superficiales que retienen los iones hidrógeno (H^+) alcalinizando la suspensión.

Por tanto se puede decir que el pH final de la suspensión es más elevado cuanto mayor es la dosis de arcilla y el pH inicial desde el que se parte.

Representando el incremento de pH que experimentan las suspensiones frente al pH inicial se obtiene la Figura 2. De ella se puede deducir que se produce un máximo en el incremento de pH cuando el pH inicial del que se parte está en torno a 4. Este máximo se aprecia para cualquier dosis de arcilla.

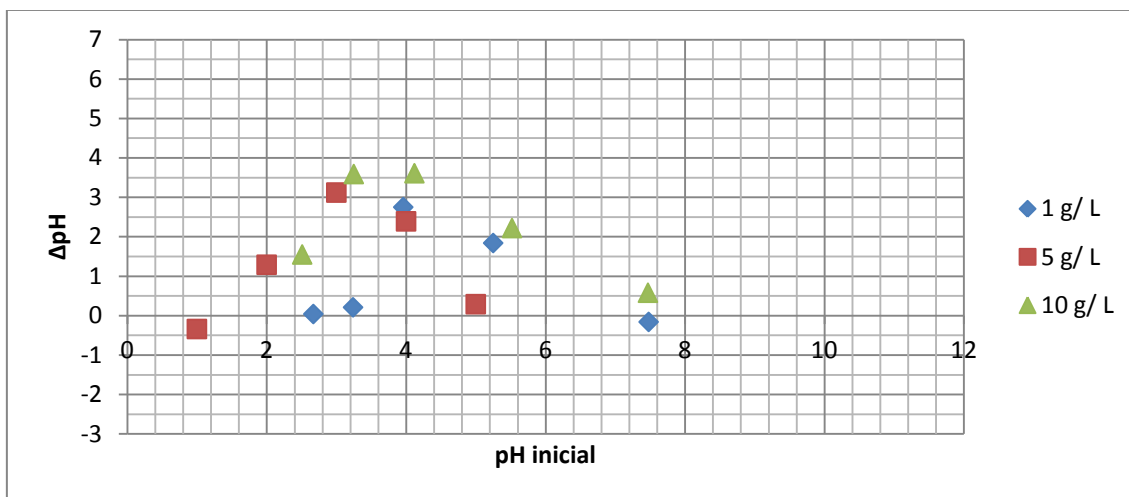


Figura 2. Incremento de pH final en función del pH inicial y de la dosis de atalpulgita.

Los iones que mayormente se disuelven de las arcillas son el calcio y el magnesio. Por ello se cuantifican al cabo de 24 horas. Se han seleccionado tres suspensiones para cada dosis a pH diferente cubriendo el rango de pH estudiado. Así, en este caso, se ha determinado la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} .

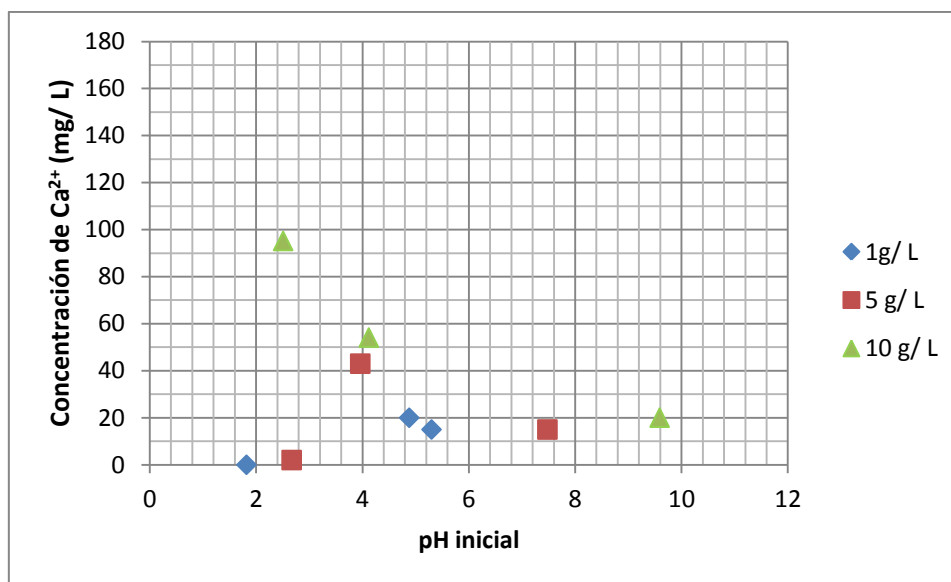


Figura 3. Concentración de Ca^{2+} en función del pH inicial y de la dosis de atalpulgita.

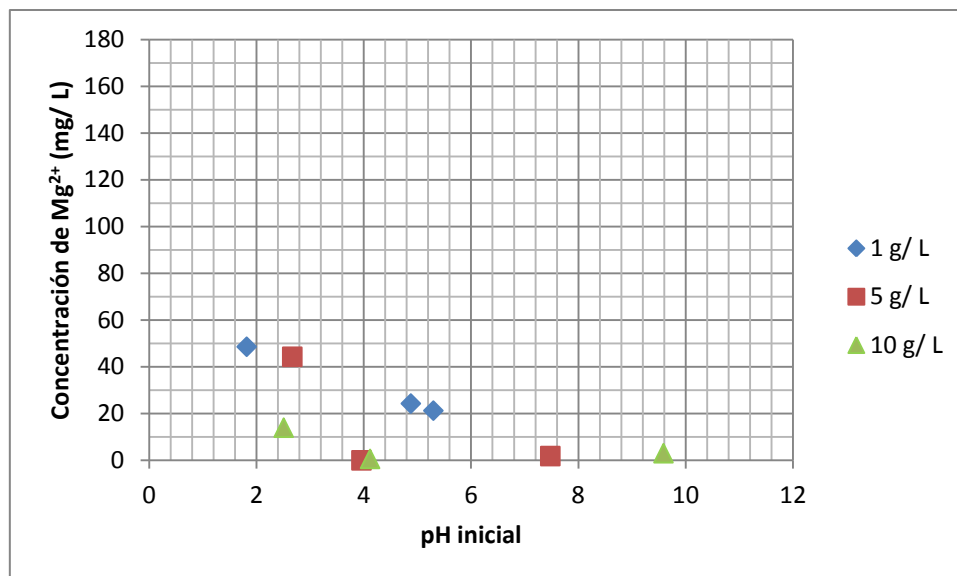


Figura 4. Concentración de Mg^{2+} en función del pH inicial y de la dosis de atapulgit.

En cuanto a la cantidad total de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} intercambiados, puede observarse como, en general, es mayor a pH ácido, esto se debe principalmente a que en la disolución existe mayor cantidad de iones hidrógeno libres capaces de intercambiarse con el calcio y el magnesio, además de esto, para pH inicial bajo la arcilla se disuelve más con lo cual se facilita el intercambio iónico.

Respecto al ion que intercambian, normalmente, se da preferencia el intercambio de Ca^{2+} debido a que el Mg^{2+} pertenece a la red estructural de la arcilla y por tanto está fijado con mayor fuerza que el calcio a pesar de que su radio iónico sea menor. (Appelo & Postma, 1993).

La influencia del pH inicial es tal que para la dosis de arcilla más alta ($10 \frac{g}{L}$) siempre se da preferencia al intercambio de Ca^{2+} mientras que para las otras dosis se da una transición en el ion intercambiado, en ésta para pH inicial bajo se prefiere el intercambio de Mg^{2+} mientras que conforme aumenta el pH inicial se prefiere el intercambio de Ca^{2+} . Esto puede explicarse suponiendo que para pH inicial bajo la arcilla se disuelve más con lo cual la fuerza del enlace del Mg^{2+} estructural se debilita, ésto, sumado a que posee un radio iónico menor permite que tenga preferencia para el intercambio. Conforme aumenta el valor del pH inicial también aumenta el intercambio de Ca^{2+} ya que la arcilla no está tan disuelta y la fuerza con la que el Mg^{2+} está fijado es cada vez mayor.

Se aprecia como la cantidad de calcio que se disuelve es mayor conforme aumenta la cantidad de arcilla, sin embargo la cantidad de magnesio disuelto es menor conforme aumenta la dosis de arcilla.

3.2 Arcilla Sepiolita

Ensayos similares se han realizado para la sepiolita, de manera que se ha variado el pH inicial de la suspensión y la dosis de arcilla. Los resultados se muestran en la Figura 5.

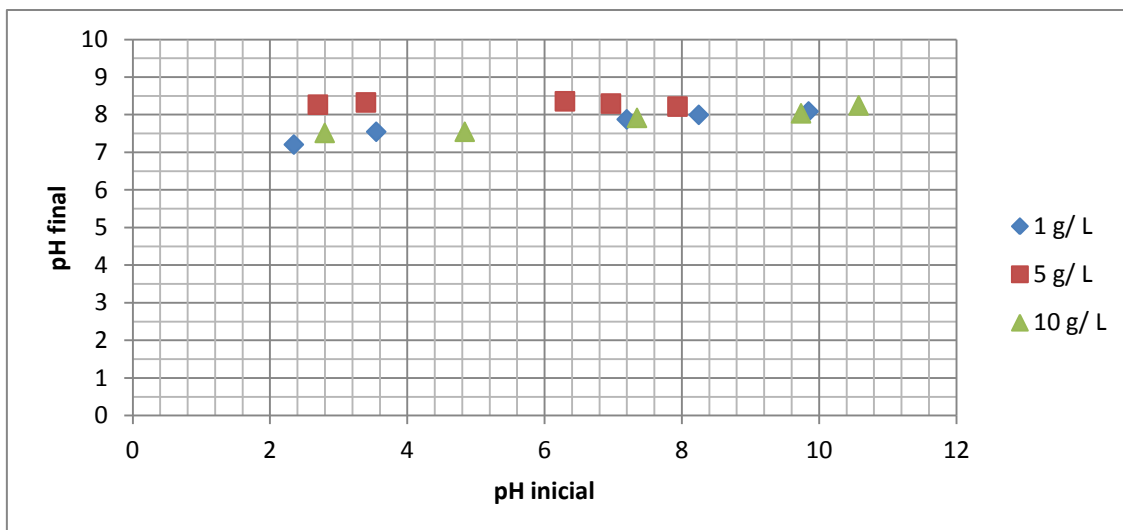


Figura 5. Variación del pH final en función del pH inicial y de la dosis de sepiolita

En el caso de la sepiolita, tras completarse el tiempo de contacto, puede observarse una clara tendencia a alcanzar un valor de pH final ligeramente alcalino sin importar desde qué pH inicial se parte, aun con ésto, los valores de pH final son ligeramente superiores para los casos en los que se parte de un pH inicial mayor. A la vista de estos resultados se podría concluir que la sepiolita tiene mayor capacidad de alcalinizar la disolución que la atalpulgita, o lo que es lo mismo, intercambia más cantidad de iones hidrógeno que ésta.

De la misma forma que para la atalpulgita, representando el incremento de pH que experimentan las suspensiones frente al pH inicial del que parten se obtiene la Figura 6. En ésta se observa claramente la tendencia del incremento de pH a decrecer conforme el pH inicial de la disolución es menor, esto se debe a que las disoluciones tienden a llegar a pH final en torno a 8 independientemente de si parten de pH inicial ácido o básico.

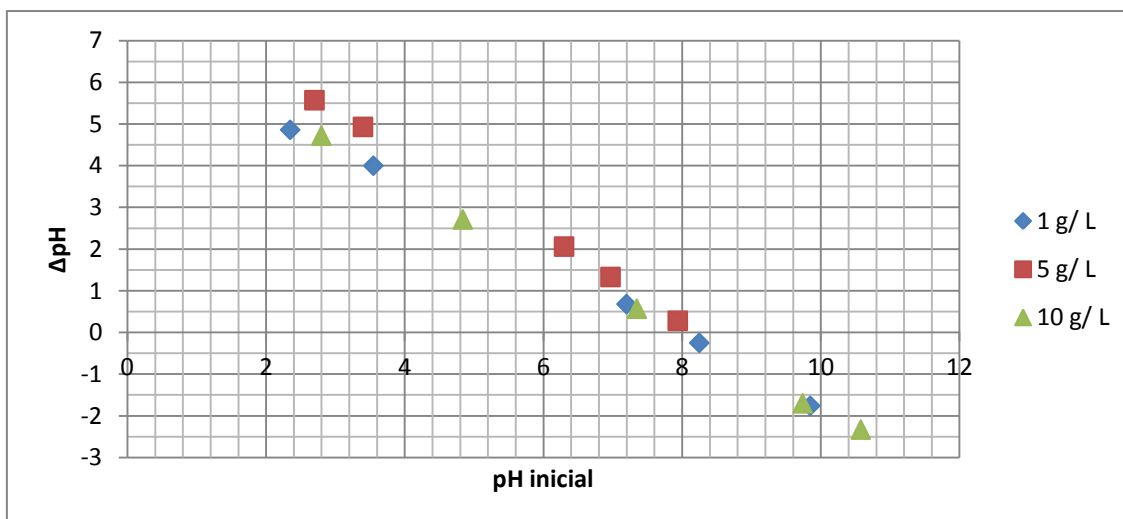


Figura 6. Incremento de pH en función del pH inicial y de la dosis de sepiolita.

Al igual que para la atalpulgita se toman muestras de tres pH iniciales distintos y se determina la cantidad de calcio y magnesio presente en la suspensión, los resultados se representan en las Figuras 7 y 8 respectivamente.

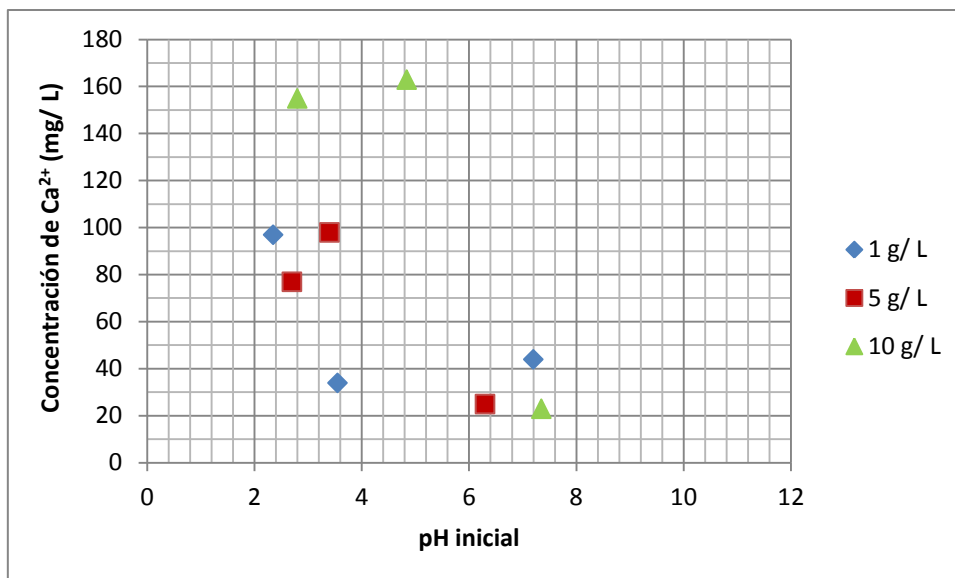


Figura 7. Concentración de Ca^{2+} en función del pH inicial y de la dosis de sepiolita.

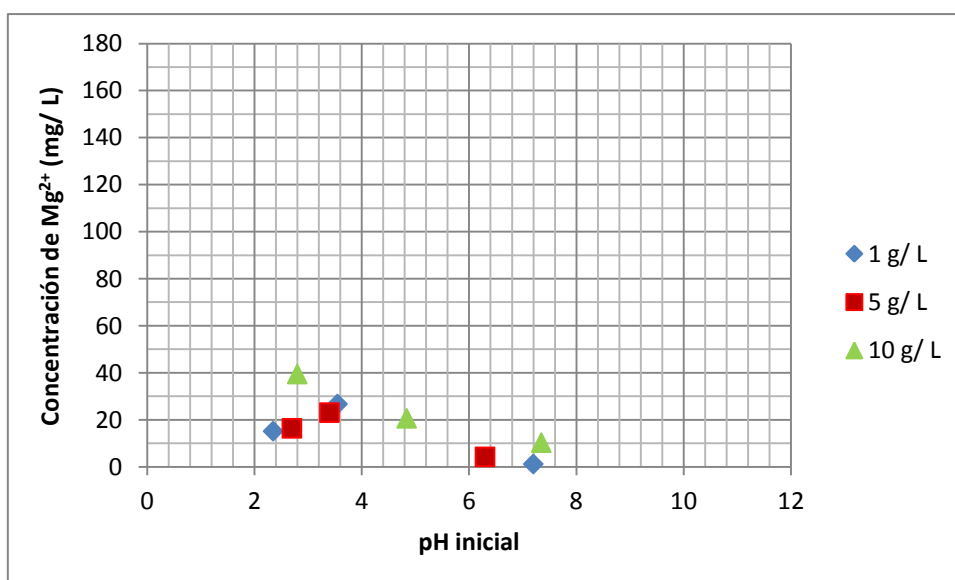


Figura 8. Concentración de Mg^{2+} en función del pH inicial y de la dosis de sepiolita.

En cuanto a la cantidad total de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} intercambiados, puede observarse como es menor conforme el pH inicial aumenta, esto se debe principalmente a que en la disolución existe menor cantidad de iones hidrógeno libres capaces de intercambiarse con el calcio y el magnesio, por lo que estos quedan retenidos en la arcilla, además de esto, para pH inicial bajo la arcilla se disuelve más con lo cual se facilita el intercambio iónico. Aun con esto, en torno a pH inicial 5 se produce un aumento de la cantidad de iones intercambiados lo que lleva a pensar que ese valor de pH inicial será un valor a tener en cuenta. Respecto al ion que intercambian, se observa claramente preferencia por intercambio de Ca^{2+} debido a que el Mg^{2+} pertenece a la red estructural de la arcilla y por tanto está fijado con mayor fuerza que el calcio a pesar de que su radio iónico sea menor. (Appelo & Postma, 1993).

La influencia del pH inicial es tal que siempre se da preferencia por el intercambio con Ca^{2+} , aun con esto, para valores bajos de pH inicial la cantidad de ambos iones intercambiados es mayor debido a que existe mayor cantidad de iones hidrógeno disponibles para el intercambio.

El intercambio por cualquiera de los dos iones (Ca^{2+} y Mg^{2+}) se ve favorecido por dosis altas de sepiolita y pH ácido, al igual que para el ión magnesio.

4 Comportamiento de las arcillas en disoluciones con cobalto

Al igual que en los ensayos sin cobalto presente en la disolución (ver Capítulo 3) se va a determinar la influencia del pH inicial y la dosis de arcilla en el pH final de la disolución, y se medirán las concentraciones finales de calcio y magnesio en la disolución para conocer como varían estas en función del pH inicial y de la dosis de arcilla con los que se trabaje.

La concentración de cobalto se ha mantenido constante con un valor de $50 \frac{\text{mg Co}}{\text{L}}$. En este capítulo se incluye una comparación de resultados entre los ensayos sin cobalto (véase Capítulo 3) y con cobalto.

Se analiza la concentración final de cobalto en los ensayos realizados con la dosis más alta de arcilla ($10 \frac{\text{g}}{\text{L}}$), con el fin de obtener el rendimiento de adsorción en función del pH inicial del que se parte (este se calcula en el apartado 5 según la ecuación 5), el resultado aparece en el Anexo B, apartado B.1.

La medición de la concentración de cobalto se realiza con un dispositivo multiparamétrico de marca HACH LANGE modelo DR 2800 (ver Anexo A, apartado A.6) y mediante el método semicuantitativo estandarizado 8078 (HACH, 2014). Este método se desarrolla en el Anexo C, apartado C.1.

4.1 Arcilla Atalpulgita

El efecto de la dosis de arcilla y el pH inicial de la disolución para suspensiones con atalpulgita se muestra en la Figura 9.

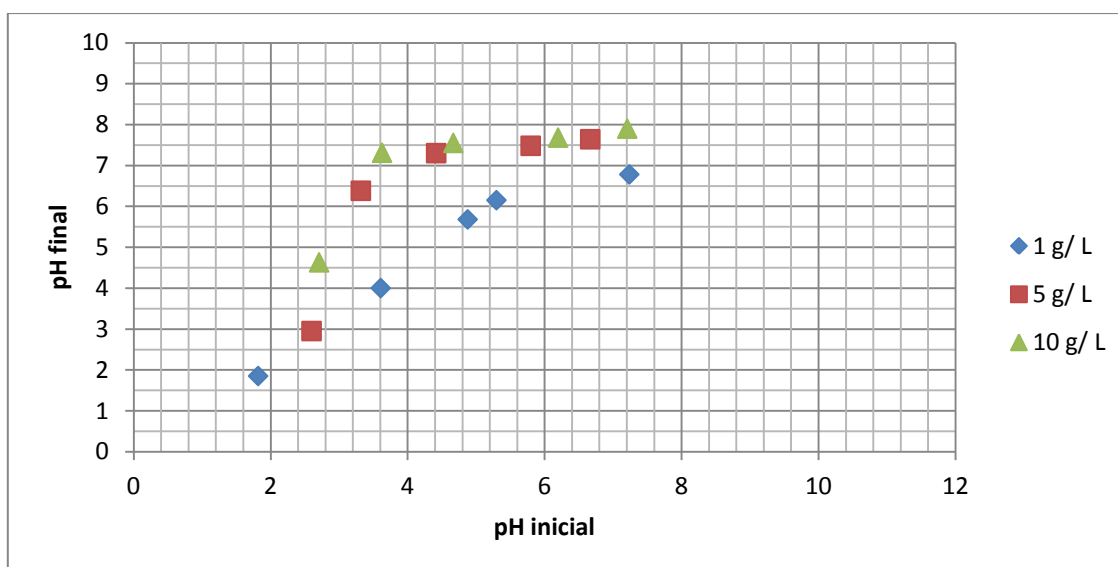


Figura 9. Variación del pH final en función del pH inicial y de la dosis de atalpulgita en disolución con cobalto.

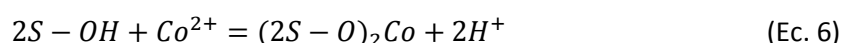
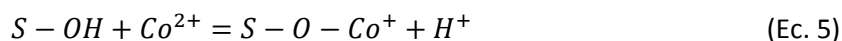
Para la atalpulgita se observa que conforme aumenta el pH inicial de la disolución también lo hace el pH final de esta, de la misma forma que ocurría para el ensayo sin cobalto presente en la disolución (véase Figura 1). En este caso, y debido a la acción alcalinizante de la arcilla, para el mismo valor de pH inicial se tiene tanto mayor valor de pH final cuanto mayor sea la dosis de arcilla.

De la misma forma que para el caso sin cobalto, se puede representar el incremento de pH frente al pH inicial de cada disolución, obteniéndose la Figura 10. Al igual que en el

experimento sin cobalto (Figura 2) puede observarse como existe un máximo de incremento de pH en torno al mismo valor de pH inicial 4.

Los valores negativos de incremento de pH que se muestran en la Figura 10 producidos a pH inicial básico son debidos a la precipitación de hidróxido de cobalto, ya que al producirse el precipitado disminuye la cantidad de iones hidróxidos en disolución.

Por otro lado, a pH neutro, se produce una adsorción por formación de complejos (He, 2011) de forma que se producen las siguientes reacciones de equilibrio:



Donde S representa Si, Al y Mg. En estas reacciones se liberan protones acidificando la disolución.

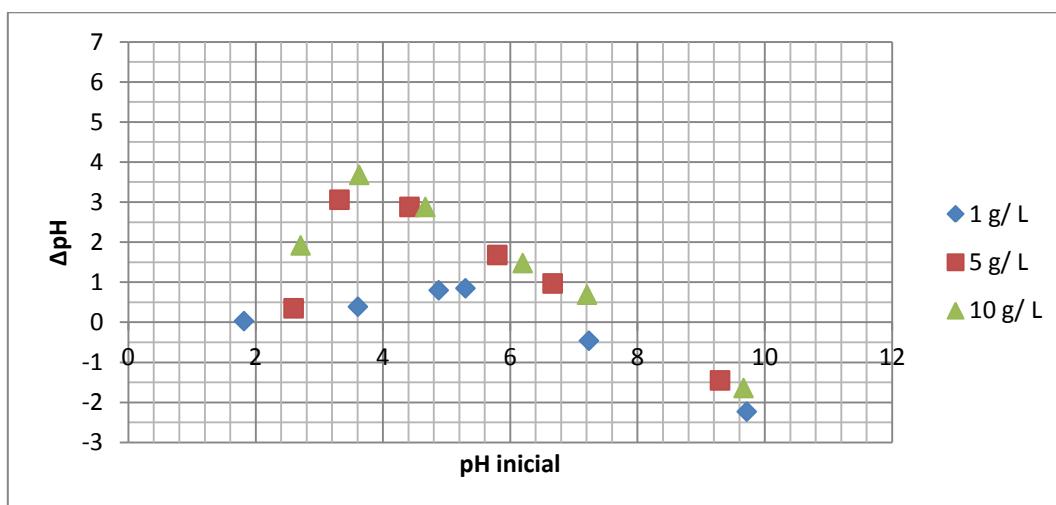


Figura 10. Incremento de pH en función del pH inicial y de la dosis de atalpulgita en disolución con cobalto.

Con respecto a las cantidades de Ca^{2+} y Mg^{2+} , se determina la cantidad de calcio y magnesio presente en la disolución. Los resultados se representan en las Figuras 11 y 12 respectivamente.

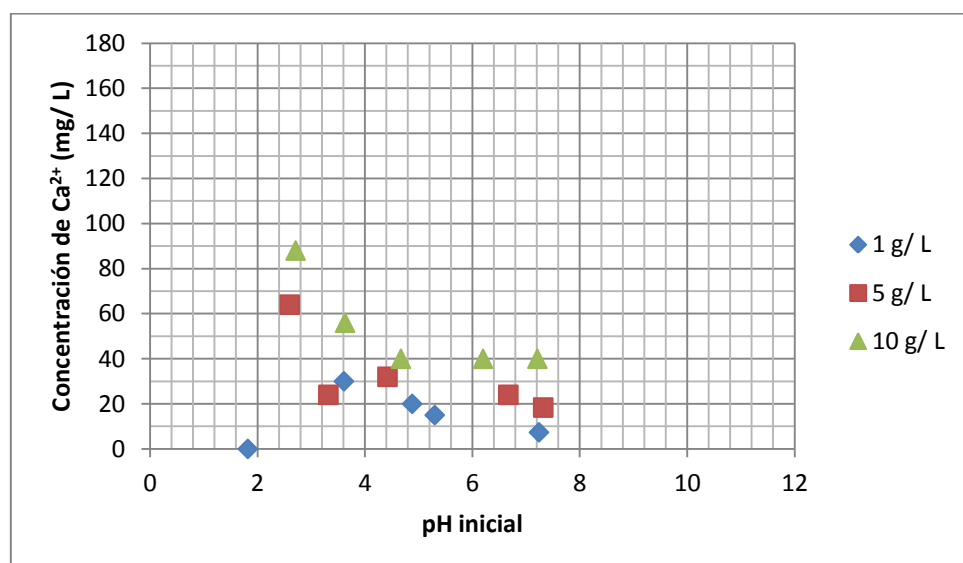


Figura 11. Concentración de Ca^{2+} en función del pH inicial y de la dosis de atalpulgita en disolución con cobalto.

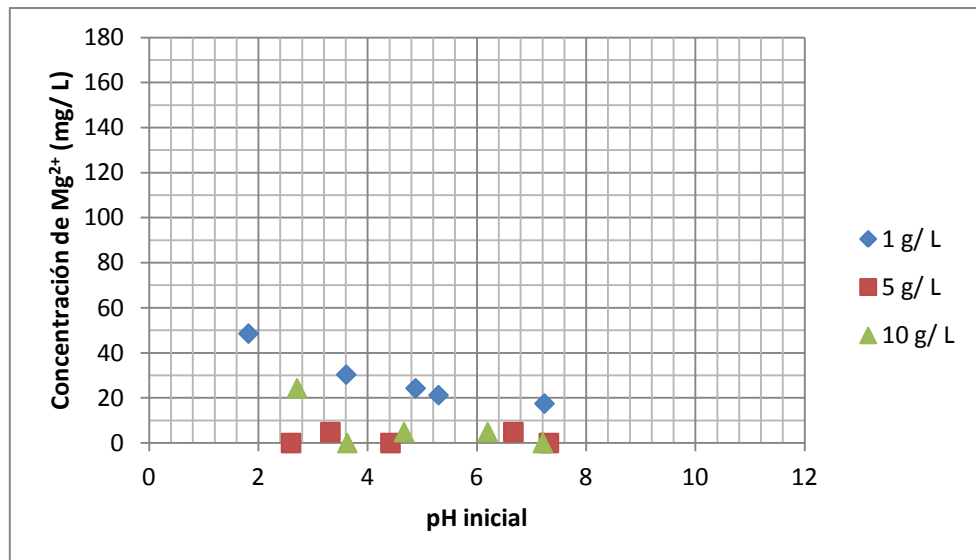


Figura 12. Concentración de Mg^{2+} en función del pH inicial y de la dosis de atalpulgita en disolución con cobalto.

En este caso, el comportamiento de la arcilla sigue la misma tendencia que para el ensayo sin cobalto (véase Figuras 3 y 4), disminuyendo la cantidad de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en la disolución conforme el pH inicial de esta aumenta. En este caso, el intercambio se produce entre los iones Co^{2+} de la disolución los iones Ca^{2+} de la arcilla. De la misma forma, en el intercambio se prefiere con los iones de Ca^{2+} como se justifica en el Capítulo 3.

De la misma forma que para calcio y magnesio se puede representar la cantidad final de Co^{2+} en la disolución frente al pH inicial para la dosis de arcilla de $10 \frac{g}{L}$, obteniéndose la Figura 13, de forma que se aprecia que la cantidad de cobalto presente en las disoluciones disminuye conforme aumenta el valor de pH inicial del que parten las mismas, es decir aumenta el rendimiento de adsorción del mismo. Esto es debido a que conforme aumenta el pH disminuye la concentración de protones, por lo que los iones de Ca^{2+} y Mg^{2+} tienen que intercambiarse por Co^{2+} en lugar de por H^+ , debido a la escasez de los mismos en la disolución. Resultados similares obtuvieron He et al. (2011).

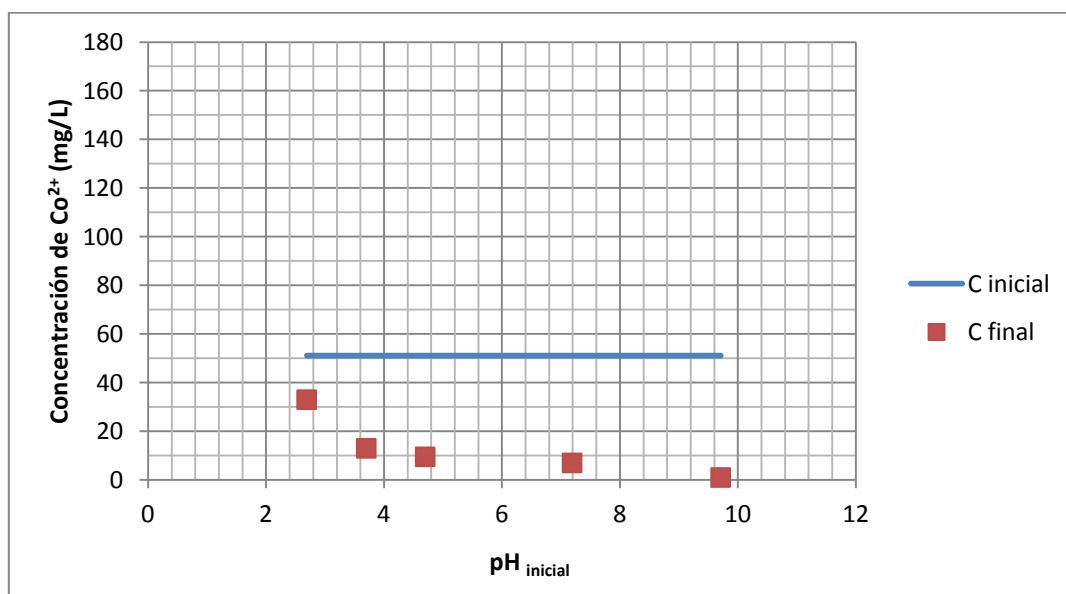


Figura 13. Concentración de Co^{2+} en disolución en función del pH inicial para atalpulgita en disolución con cobalto.

4.2 Arcilla Sepiolita

El efecto de la dosis de sepiolita y el pH inicial de la disolución con cobalto se aprecia en la Figura 14. En este caso el pH inicial más alto alcanza el valor de 8, a diferencia del ensayo sin cobalto, debido a que para valores superiores se forma hidróxido de cobalto que precipita, retirando hidróxidos de la disolución y como consecuencia reduciendo el pH final.

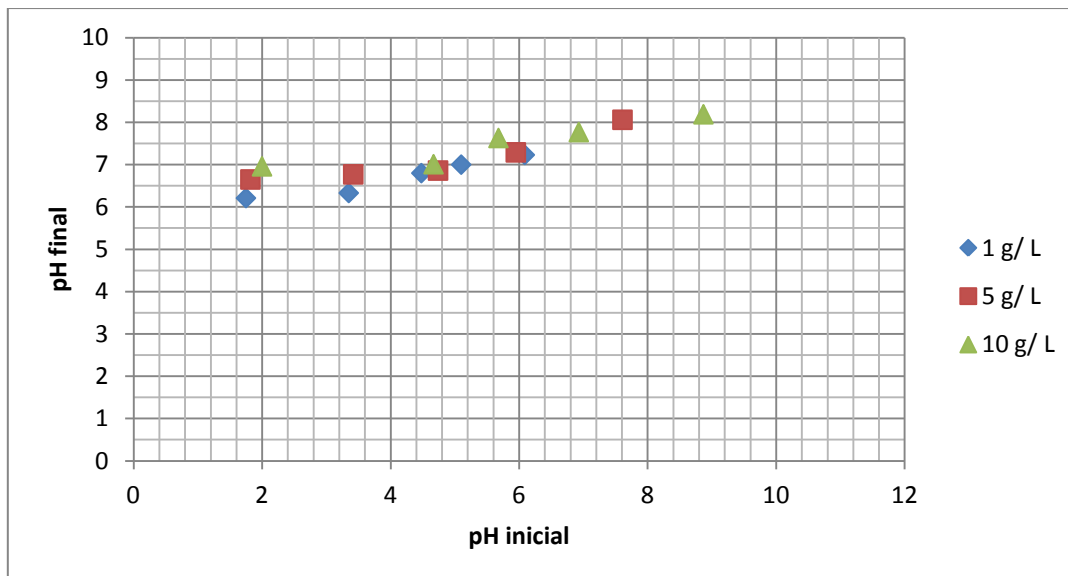


Figura 14. Variación del pH final en función del pH inicial y de la dosis de sepiolita en disolución con cobalto.

En el caso de la sepiolita tras completarse el tiempo de contacto puede observarse una clara tendencia a alcanzar un valor de pH final en torno al neutro sin importar desde qué pH inicial se parte. Para la disolución de menor pH inicial y menor dosis de arcilla se observa menor incremento del pH, esto se debe al carácter muy ácido de la disolución inicial y a añadirse poca dosis de arcilla, ya que esta no posee suficiente capacidad de alcalinizar como para elevar el pH hasta el neutro.

A la vista de estos resultados se podría concluir que la sepiolita tiene mayor capacidad de alcalinizar la disolución que la atalpulgita, o lo que es lo mismo, intercambia más cantidad de iones hidrógeno que esta, independientemente de que exista cobalto en la disolución o no.

De la misma forma que para el caso de disoluciones sin cobalto, se puede representar el incremento de pH frente al pH inicial de cada disolución, obteniéndose la Figura 15. En este caso puede observarse como se sigue una tendencia decreciente al igual que en el experimento sin cobalto (Figura 6).

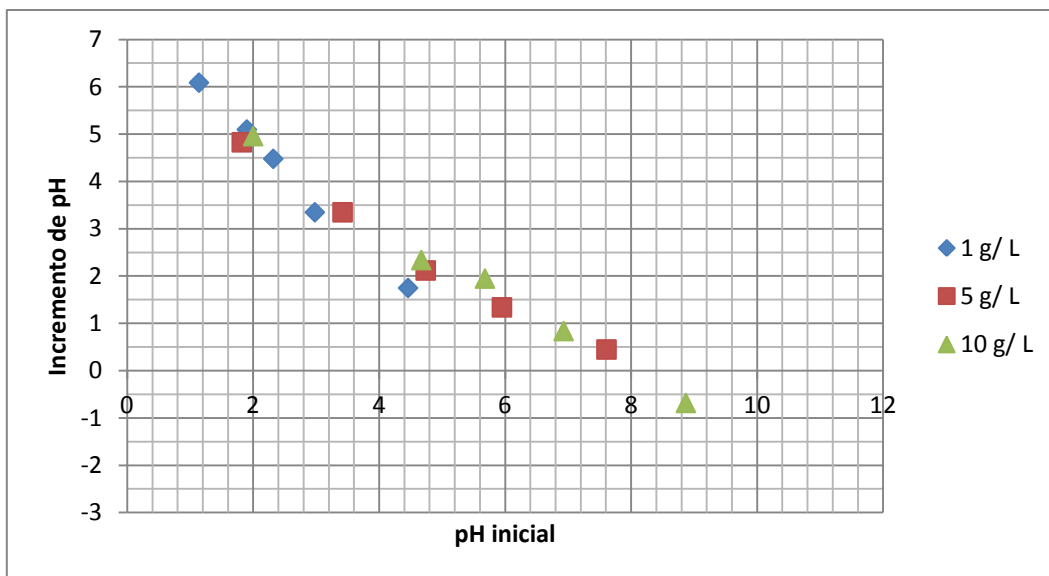


Figura 15. Incremento de pH en función del pH inicial y de la dosis de sepiolita en disolución con cobalto.

Con respecto a las cantidades de Ca^{2+} y Mg^{2+} , se toman cinco muestras y se realiza la medida de calcio y magnesio presentes en la disolución, los resultados se representan en las Figuras 16 y 17 respectivamente.

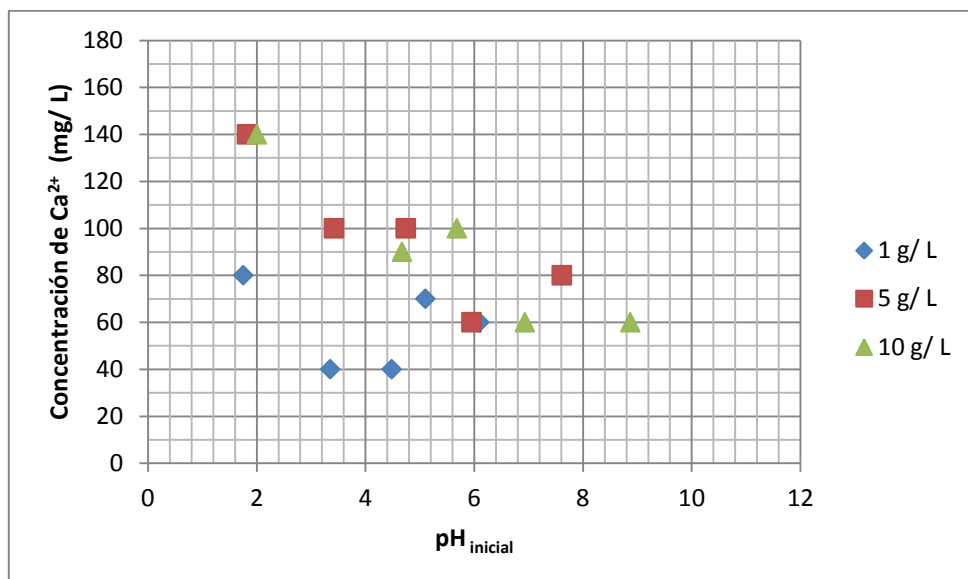


Figura 16. Concentración de Ca^{2+} en función del pH inicial y de la dosis de sepiolita en disolución con cobalto.

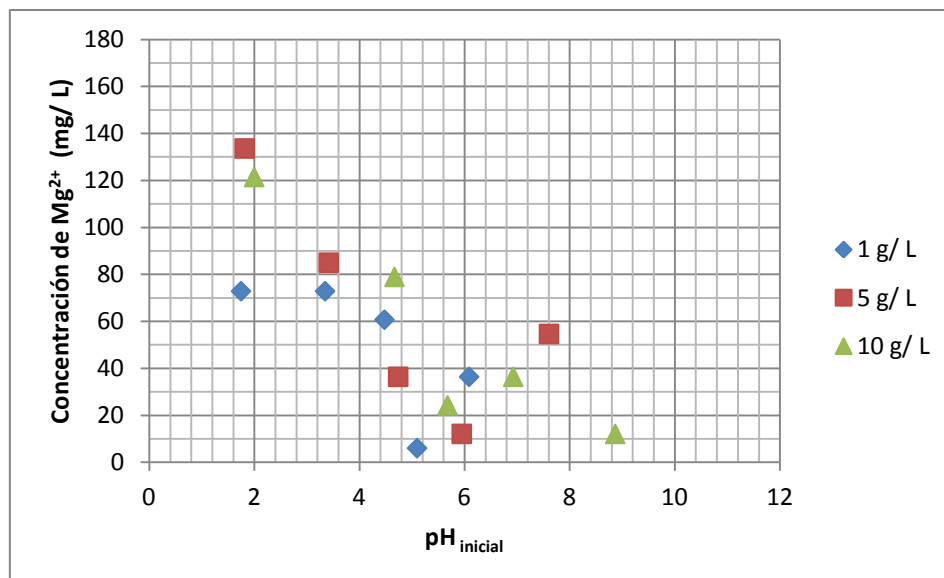


Figura 17. Concentración de Mg^{2+} en función del pH inicial y de la dosis de sepiolita en disolución con cobalto.

En estas Figuras 16 y 17 puede observarse como para pH inicial muy bajo no existe una preferencia clara para el intercambio de uno u otro metal, mientras que al aumentar el pH inicial de la disolución, el Ca^{2+} se intercambia con mayor facilidad frecuencia que el Mg^{2+} , esto puede explicarse de la misma forma que en el apartado 3.2.

De la misma forma que para calcio y magnesio se puede representar la cantidad final de Co^{2+} en la disolución frente al pH inicial para la dosis de arcilla de $10 \frac{g}{L}$, obteniéndose la Figura 18.

En este caso se aprecia que la cantidad de cobalto presente en las disoluciones disminuye conforme aumenta el valor de pH inicial del que parten las mismas.

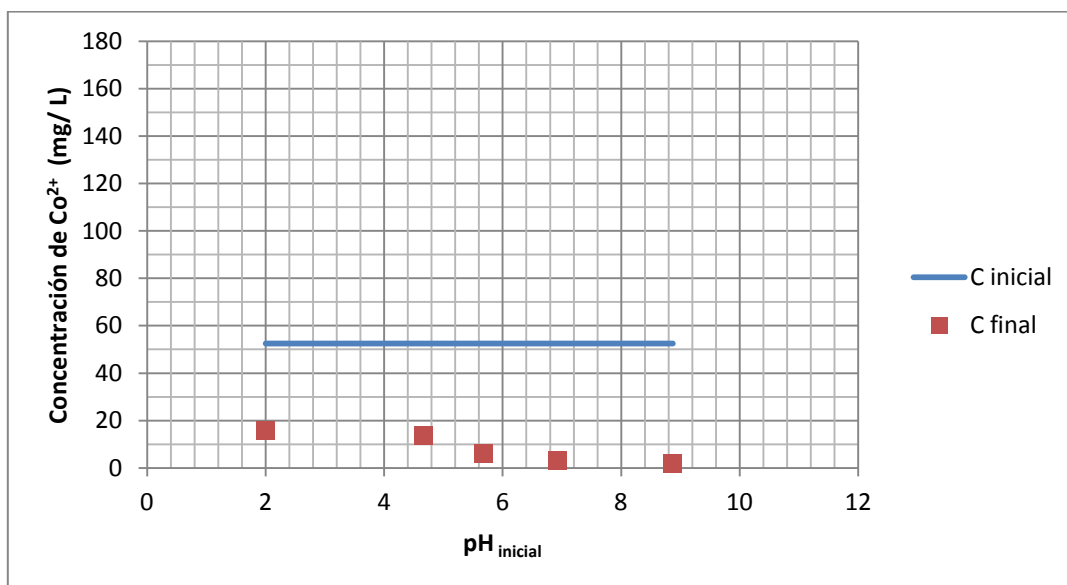


Figura 18. Concentración de Co^{2+} en disolución en función del pH inicial para sepiolita en la disolución con cobalto.

4.3 Comparativa de resultados

4.3.1 Efecto de la adición de cobalto

Se han comparado los resultados obtenidos entre los ensayos sin cobalto (véase Capítulo 3) y los ensayos con cobalto, para pH final y cantidad de calcio y magnesio en disolución en función del pH inicial. En este apartado se incluye la comparativa para la dosis de $10 \frac{\text{g}}{\text{L}}$, mientras que las dosis de 1 y $5 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ se presentan en el Anexo B, apartado B.3.

Arcilla atalpulgita

Los resultados obtenidos para el análisis del pH final se muestran en la Figura 19. Estos resultados son similares a los obtenidos por He et al. en 2011. Puede observarse como la presencia de cobalto no afecta al pH final que se alcanza sino que depende del pH inicial del que se parte.

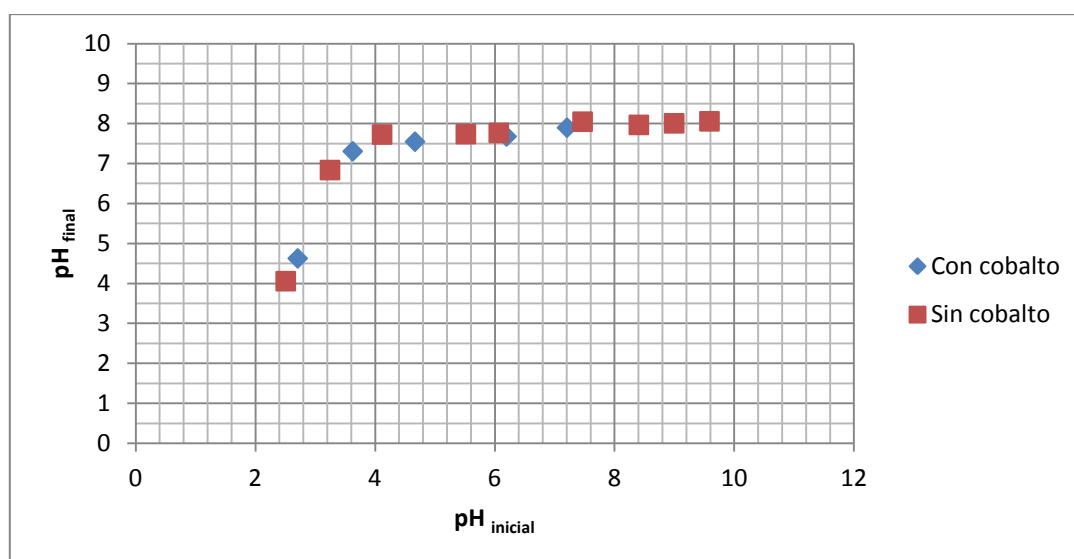


Figura 19. Variación del pH final en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para atalpulgita.

Respecto a la cantidad de Ca^{2+} y Mg^{2+} presente en la disolución, los resultados se muestran en las Figuras 20 y 21 respectivamente. Para el calcio se podría decir que la presencia de cobalto no afecta significativamente en el intercambio de éste, excepto en torno a pH inicial neutro, donde puede observarse como se favorece la disolución de calcio con la presencia de cobalto, ya que se intercambian unos por otros en este rango de pH. Sin embargo, la presencia de cobalto facilita ligeramente la disolución de magnesio a pH ácido, mientras que no se ve afectada a pH neutro (Figura 21).

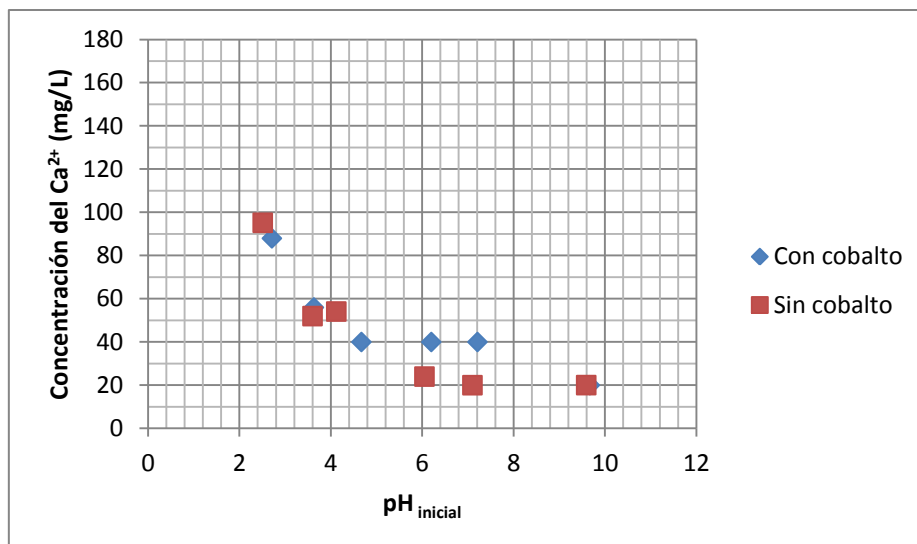


Figura 20. Concentración de Ca^{2+} en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para atalpulgita.

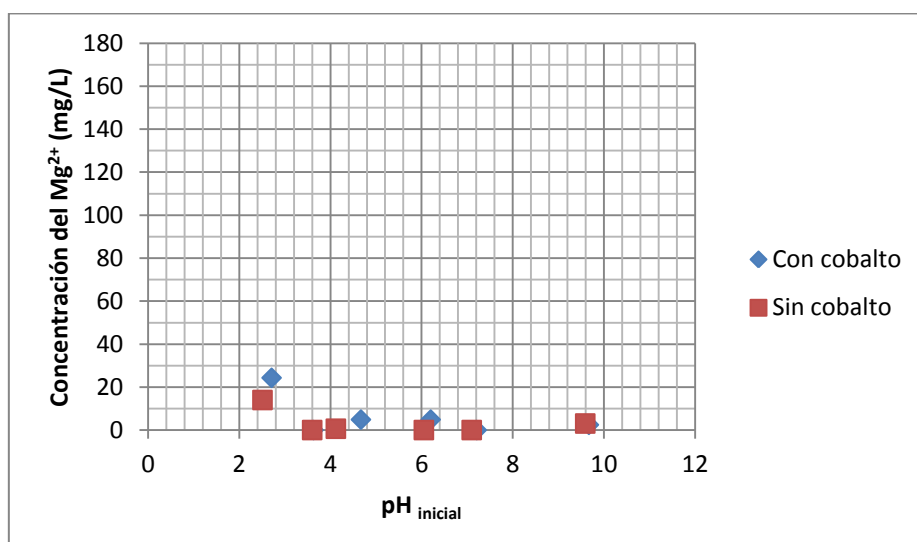


Figura 21. Concentración de Mg^{2+} en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para atalpulgita.

Arcilla sepiolita

El efecto de la adición de cobalto en el pH de las suspensiones de sepiolita se muestra en la Figura 22. En este caso, al igual que ocurre con la atalpulgita, puede observarse como la presencia de cobalto no afecta significativamente al pH final que se alcanza.

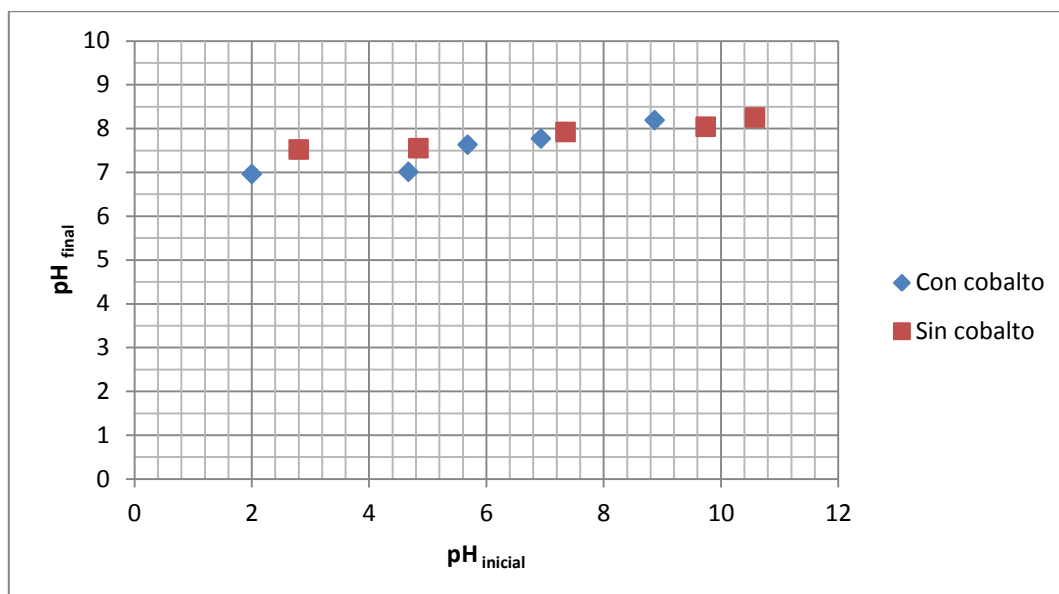


Figura 22. Variación del pH final en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para sepiolita.

Respecto a la cantidad de Ca^{2+} y Mg^{2+} presente en la disolución, los resultados se muestran en las Figuras 23 y 24 respectivamente. Al igual que con la atalpulgita, la presencia de cobalto favorece la disolución de calcio a pH neutros, mientras que se perjudica a pH ácidos. Resultados similares al uso de la atalpulgita se aprecian para la disolución de magnesio a pH ácidos; se favorece la disolución de magnesio cuando hay cobalto en la disolución y apenas influye a pH neutro. Sin embargo, el efecto de la presencia de cobalto en la suspensión de sepiolita es más acusado que en la de atalpulgita.

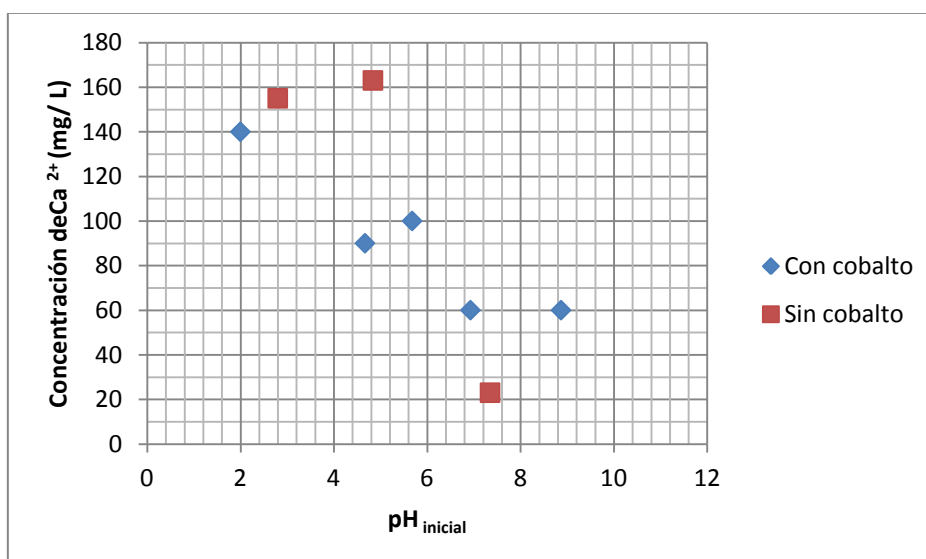


Figura 23. Concentración de Ca^{2+} en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para sepiolita.

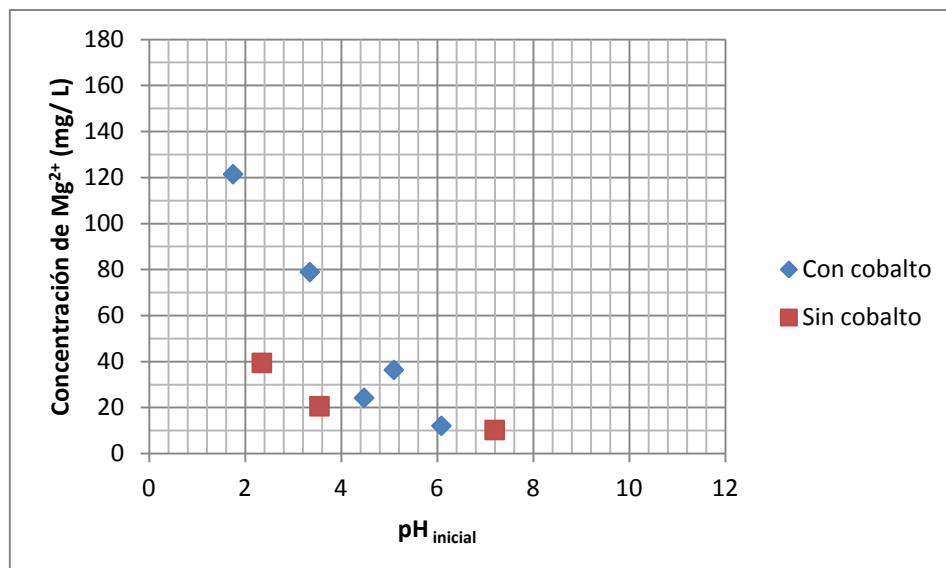


Figura 24. Concentración de Mg²⁺ en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para sepiolita.

Como se puede observar en las Figuras 23 y 24, la cantidad de iones Ca²⁺ y Mg²⁺ totales intercambiados es mucho mayor en el ensayo con cobalto frente al ensayo sin él, esto se debe a que el cobalto se intercambia con estos iones haciendo que queden en mayor cantidad en la disolución.

4.3.2 Efecto del tipo de arcilla

Se han comparado los resultados obtenidos del análisis del pH final y cantidades de calcio, magnesio y cobalto presentes en disolución en función del pH inicial y del tipo de arcilla.

Los resultados obtenidos para el pH final se muestran en la Figura 25. Puede observarse como la sepiolita conduce a un pH final en torno a 7 - 8 independientemente del pH inicial del que se parta mientras que la atalpulgita no lo consigue para pH iniciales muy ácidos. Esto se debe a que la capacidad de alcalinizar la disolución de la sepiolita es mayor que la de la atalpulgita.

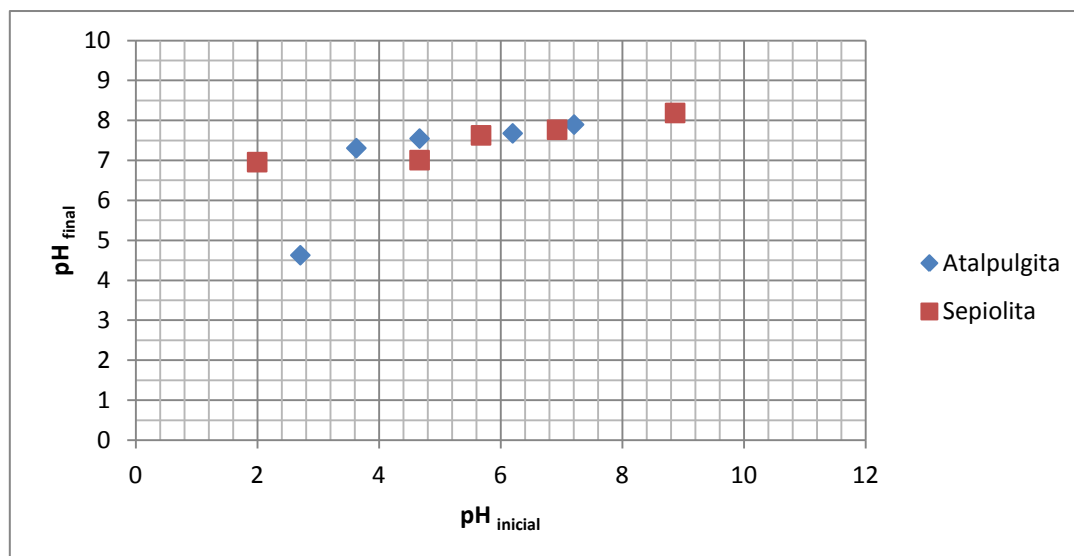


Figura 25. Variación del pH final en función del pH inicial y del tipo de arcilla.

Respecto a la cantidad de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Co^{2+} presente en la disolución, los resultados se muestran en las Figuras 26, 27 y 28 respectivamente. Se observa que con la sepiolita la cantidad de calcio y magnesio en disolución es mayor que con atalpulgita, esto es debido a que la sepiolita tiene una mayor proporción de dichos metales en su composición química (véase Tablas A1 y A2). La cantidad de cobalto que permanece en disolución es similar (Figura 28), siendo el rendimiento ligeramente superior cuando se usa sepiolita (véase Anexo B, Figura A15) debido a su mayor superficie específica (véase Tablas A1 y A2).

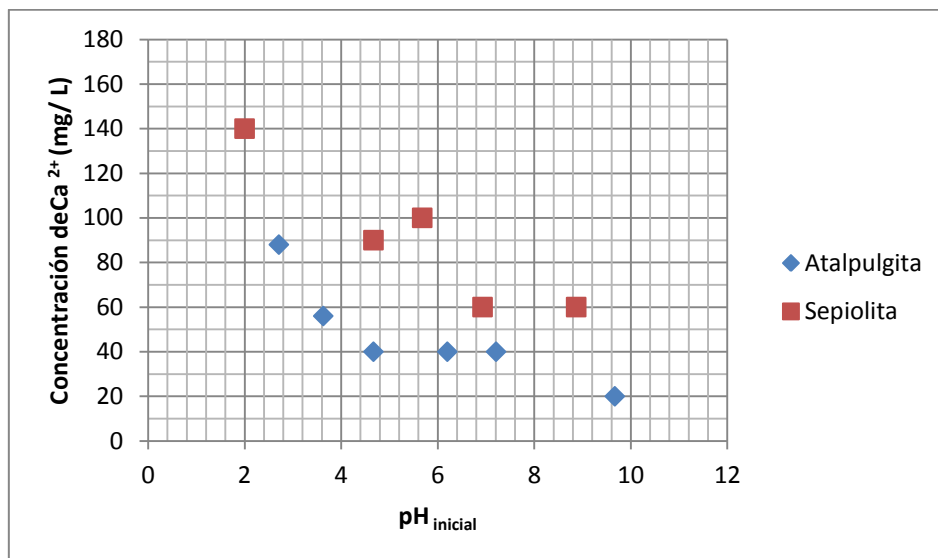


Figura 26. Concentración de Ca^{2+} en disolución en función del pH inicial y del tipo de arcilla.

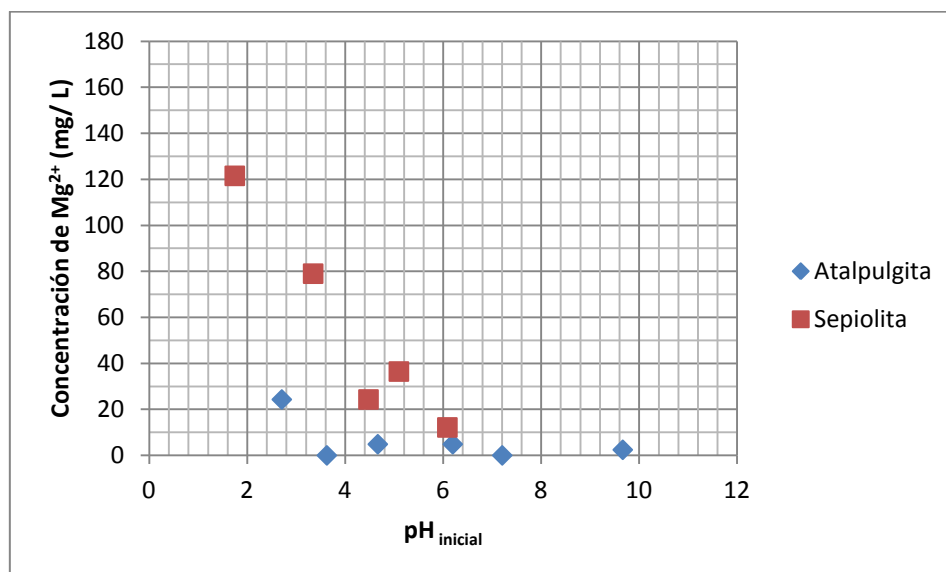


Figura 27. Concentración de Mg^{2+} en disolución en función del pH inicial y del tipo de arcilla.

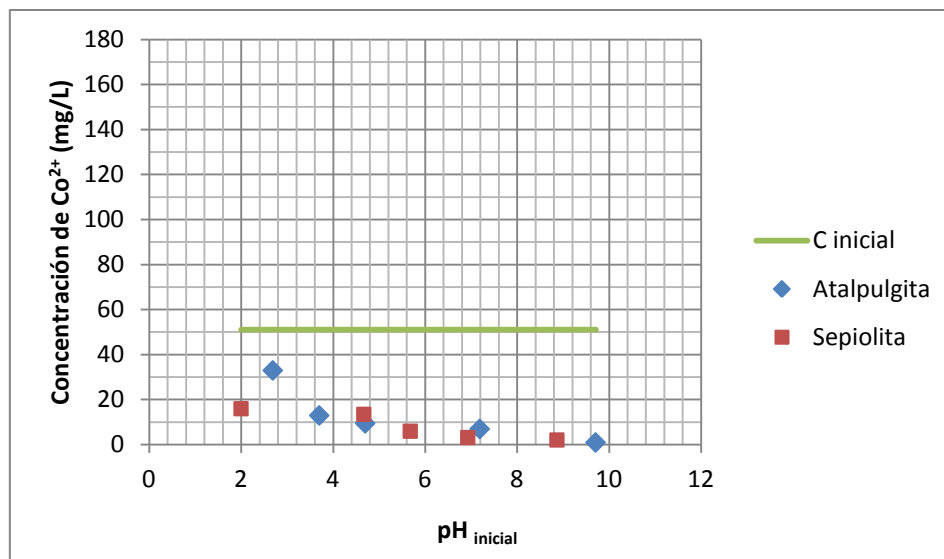


Figura 28. Concentración de Co^{2+} en disolución en función del pH inicial y del tipo de arcilla.

5 Ajuste y cálculo de las isotermas de adsorción

Según los resultados obtenidos en el Capítulo 4, las condiciones óptimas de operación serán aquellas que minimicen la cantidad de iones hidrógeno presentes en la disolución, ya que éste compite con el cobalto en el intercambio iónico, sin llegar a producir la precipitación del mismo, es decir, un pH inicial neutro. Además, con respecto a la dosis de arcilla se trabajará con 10 g/ L ya que de las estudiadas es la dosis que mayor cantidad de cobalto puede adsorber.

A pesar de trabajar en los ensayos previos con un tiempo de contacto de 24 horas, para asegurar que la adsorción cobalto en la arcilla es lo más completa posible, se trabajará con un tiempo de contacto de 48 horas, debido a que en la bibliografía se encontraron casos en los que la adsorción de cobalto seguía produciéndose tras 24 horas (He, 2011).

Así, teniendo en cuenta estas condiciones y con el fin de comprobar si la adsorción de cobalto en las arcillas se ajusta a alguno de los dos modelos, Langmuir o Freundlich, se realizan ensayos variando la concentración de cobalto en la disolución y manteniendo $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$, dosis de arcilla = $10 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ y tiempo de contacto = 48 horas.

Se preparan 8 disoluciones con un volumen de 100 mL y de concentración 10, 20, 40, 60, 70, 80, 90 y $100 \frac{\text{mg Co}}{\text{L}}$.

Una vez transcurrido el tiempo de contacto se realiza la medición de la concentración cobalto presente en la disolución, así como de la cantidad de Ca^{2+} y Mg^{2+} . La medida de la concentración de cobalto se realiza mediante el método semicuantitativo normalizado 8078, mientras que las medidas de Ca^{2+} y Mg^{2+} se realizan siguiendo el mismo procedimiento que en los Capítulos 3 y 4.

El rendimiento de adsorción se calcula como se muestra en la ecuación 5.

$$\eta(\%) = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 5})$$

El parámetro q_e (cantidad de iones cobalto adsorbidos por unidad de peso del adsorbente) se calcula según la ecuación 6.

$$q_e\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) = \frac{(C_o - C_f) \cdot V}{m} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde C_o (mg/L) corresponde a la concentración inicial de cobalto, C_f (mg/L) corresponde a la concentración final de cobalto, V (L) es el volumen de cada disolución y m (g) es el peso de arcilla que se añade.

5.1 Resultados

Arcilla Atalpulgita

Los datos obtenidos en el ensayo para la atalpulgita son los que se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Datos obtenidos para el ajuste de las isotermas, arcilla atalpulgita.

Disolución	1	2	3	4	5	6	7	8
pH _{inicial}	7.05	6.95	7	7.07	7.09	7.1	6.98	7.03
m _{arcilla} (g)	1.0007	0.9996	1.001	1	1.0019	1.0008	1.0007	1
Ca ²⁺ (mg/ L)	120	120	120	100	100	100	80	80
Mg ²⁺ (mg/ L)	36.45	24.3	24.3	12.15	0	0	0	0
C _o (mg Co/ L)	100	90	80	70	60	40	20	10
C _f (mg Co/L)	38.70	27.60	18.30	7.80	1.20	0.40	0.50	0.33
η (%)	61.3	69.33	77.12	88.86	98	99	97.5	96.7
q _e (mg/g)	6.13	6.24	6.16	6.22	5.87	3.96	1.95	0.97
C _e (mg Co/ L)	38.70	27.60	18.30	7.80	1.20	0.40	0.50	0.33

Representando los valores de q_e frente a C_e se obtiene la isoterma para la adsorción de cobalto en atalpulgita como se muestra en la Figura 29.

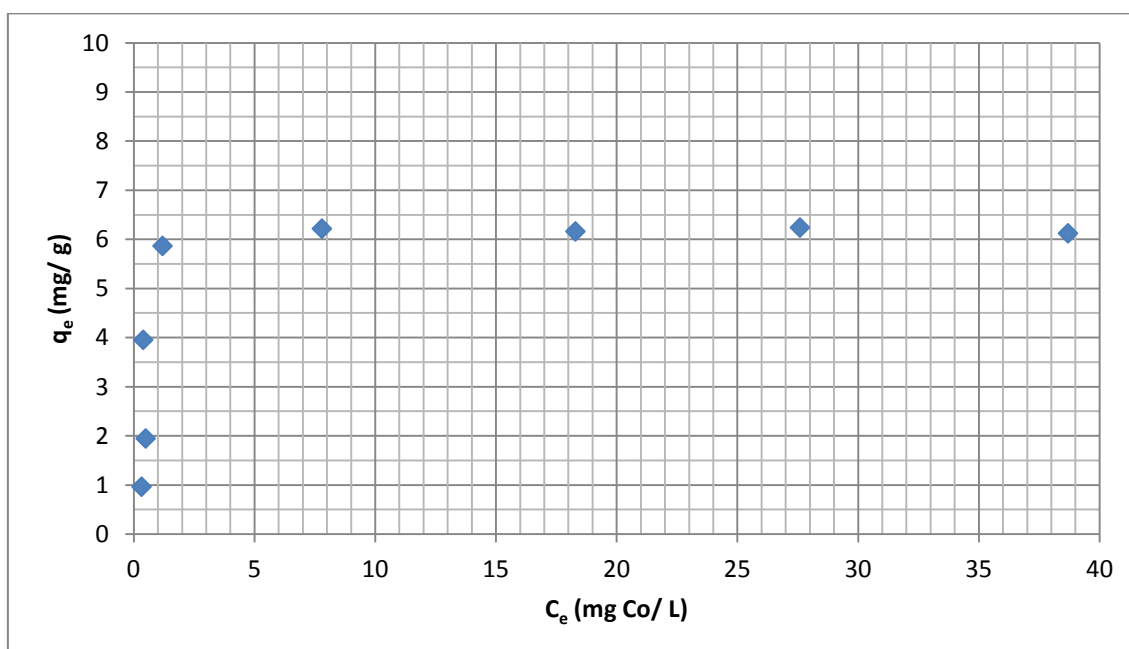


Figura 29. Isotherma de adsorción de cobalto en atalpulgita.

Observando la representación gráfica parece que los datos de atalpulgita se ajustan a la curva de la isoterma pero esto debe comprobarse mediante el ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich que se realiza en el Capítulo 4, apartados 4.2 y 4.3.

Arcilla Sepiolita

Los datos obtenidos en el ensayo para la sepiolita son los que se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Datos obtenidos para el ajuste de las isotermas, arcilla sepiolita, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$, dosis de arcilla $= 10 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ y tiempo de contacto $= 48$ horas.

Disolución	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{pH}_{\text{inicial}}$	7.12	7.08	6.98	7.09	7.05	7.1	7.05	7.08
$m_{\text{arcilla}} \text{ (g)}$	1.0006	0.9999	1.0003	1.001	1.001	1.0013	0.9999	1.001
$\text{Ca}^{2+} \text{ (mg/L)}$	140	140	140	140	120	60	60	40
$\text{Mg}^{2+} \text{ (mg/L)}$	24.3	24.3	24.3	12.15	0	0	0	0
$C_o \text{ (mg Co/L)}$	100	90	80	70	60	40	20	10
$C_f \text{ (mg Co/L)}$	18	9	4.5	2.1	1.2	0.8	0.4	0.3
$\eta \text{ (\%)}$	82	90.00	94.38	97.00	98	98	98	97
$q_e \text{ (mg/g)}$	8.195	8.101	7.548	6.783	5.874	3.915	1.960	0.969
$C_e \text{ (mg Co/L)}$	18	9	4.5	2.1	1.2	0.8	0.4	0.3

Representando los valores de q_e frente a C_e se obtiene la isoterma para la adsorción de cobalto en sepiolita como se muestra en la Figura 30.

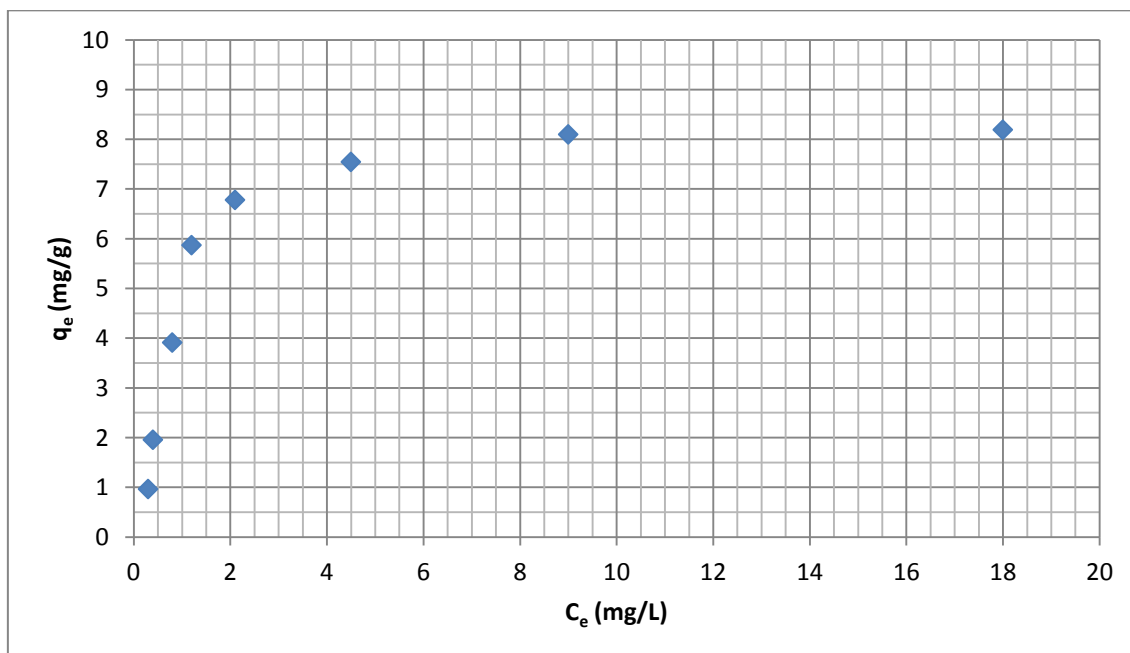


Figura 30. Isoterma de adsorción de cobalto en sepiolita.

Observando la representación gráfica parece que los datos de sepiolita se ajustan a la curva de la isoterma pero esto debe comprobarse mediante el ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich que se realiza en el Capítulo 4, apartados 4.2 y 4.3.

5.2 Ajuste según el modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir (apartado 2.3.1) viene dado por la ecuación 1 que expresada en su forma lineal puede escribirse como la ecuación 2.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{m\acute{a}x}} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Mediante los datos de la Tabla 3 se realiza la representación de la ecuación de Langmuir en su forma lineal (ecuación 2) para la atalpulgita, esta representación aparece en la Figura 31.

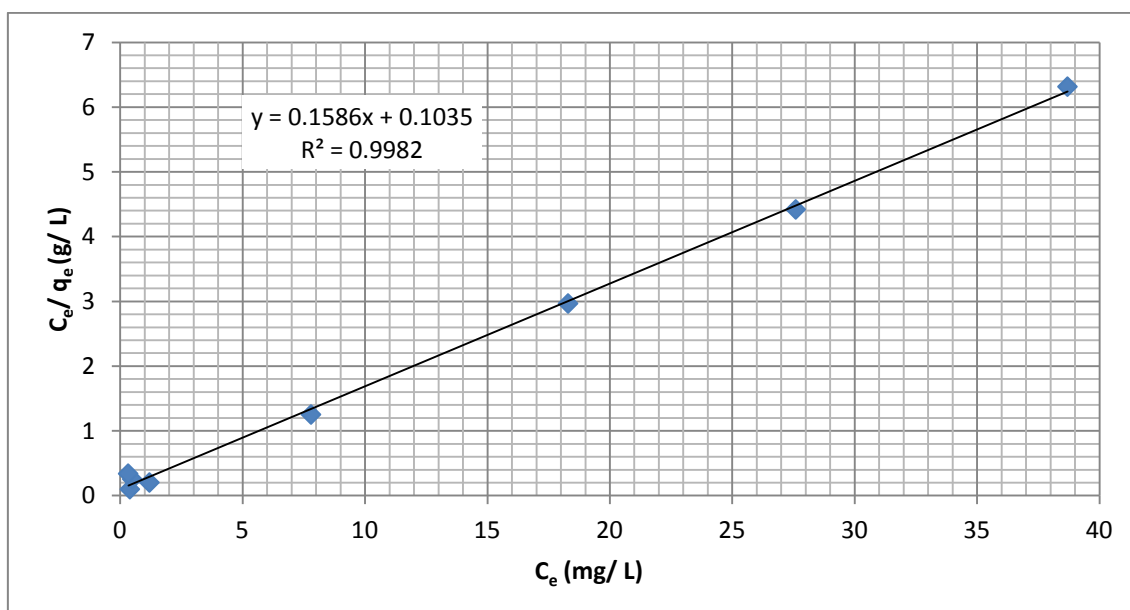


Figura 31. Ajuste de la isoterma con los datos obtenidos para el ensayo con atalpulgita según el modelo de Langmuir.

Los valores experimentales se ajustan a una recta representada por la ecuación $y=0,1586 \cdot x+0,1035$, cuyo coeficiente de regresión es $R^2=0.9982$. Según esto se puede concluir que la adsorción de cobalto en atalpulgita se ajusta al modelo de Langmuir.

Despejando estos valores se puede obtener los parámetros de Langmuir para la adsorción de cobalto en atalpulgita, estos son los siguientes:

$$q_{m\acute{a}x} \left(\frac{mg}{g} \right) = 6,305$$

$$b \left(\frac{L}{mg} \right) = 1,532$$

El parámetro $q_{m\acute{a}x}$ indica la cantidad máxima teórica de cobalto (en mg) que puede adsorber cada gramo de arcilla, en este caso la atalpulgita puede adsorber como máximo 6,305 mg de cobalto por cada gramo de arcilla.

Así pues, la ecuación del Langmuir (ecuación 1) para la atalpulgita queda como la ecuación 7.

$$q_e = \frac{C_e \cdot 9,662}{1 + C_e \cdot 1,532} \quad (\text{Ec. 7})$$

Con respecto a la sepiolita, mediante los datos de la Tabla 4 se realiza la representación de la ecuación de Langmuir en su forma lineal (ecuación 2), esta representación aparece en la Figura 32.

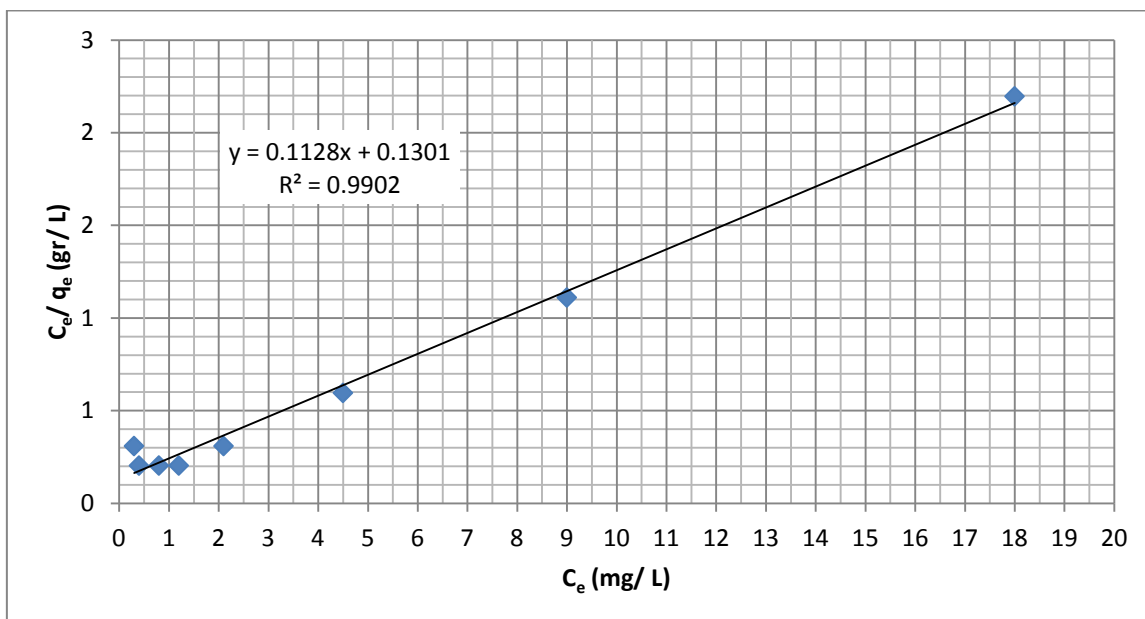


Figura 32. Ajuste de la isoterma con los datos obtenidos para el ensayo con sepiolita según el modelo de Langmuir.

Al igual que para la atalpulgita, para la sepiolita los valores experimentales también se ajustan a una recta representada por la ecuación $y=0,1128 \cdot x+0,1301$, cuyo coeficiente de regresión es $R^2=0.9902$. Según esto se puede concluir que la adsorción de cobalto en sepiolita se ajusta al modelo de Langmuir.

Despejando estos valores se puede obtener los parámetros de Langmuir para la adsorción de cobalto en sepiolita, estos son los siguientes:

$$q_{m\acute{a}x} \left(\frac{mg}{g} \right) = 8,865$$

$$b \left(\frac{L}{mg} \right) = 0,867$$

El parámetro $q_{m\acute{a}x}$ indica la cantidad máxima teórica de cobalto (en mg) que puede adsorber cada gramo de arcilla, en este caso la sepiolita puede adsorber como máximo 8,865 mg de cobalto por cada gramo de arcilla.

Así pues, la ecuación del Langmuir (ecuación 1) para la sepiolita queda como la ecuación 8.

$$q_e = \frac{C_e \cdot 7,686}{1 + C_e \cdot 0,867} \quad (\text{Ec. 8})$$

Comparación con la bibliografía

Una vez obtenidos los resultados se pueden comparar los valores de los parámetros que definen la ecuación de Langmuir (Ecuación 1) con los obtenidos por otros autores, estos se muestran en la Tabla 5 en función de las condiciones de los ensayos.

Tabla 5. Comparación de los valores obtenidos de los parámetros de la isoterma de Langmuir por diferentes autores.

Autor	Año	Tipo de arcilla	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	b (L/mg)	pH	T ^a (°C)
He et al.	2011	Atalpulgita	8.88	0.044	Neutro	35
He et al.	2011	Atalpulgita	9.02	0.26	Neutro	55
Al-Shahrani	2014	Bentonita activada	7.3	0.084	Neutro	25
Falayi	2011	Atalpulgita	0.091	1.420	Neutro	25
Falayi	2011	Atalpulgita	0.129	3.490	Neutro	35
Falayi	2011	Atalpulgita	0.142	6.670	Neutro	45
Zapater	2015	Sepiolita	8.865	0.867	Neutro	25
Zapater	2015	Atalpulgita	6.305	1.532	Neutro	25

5.3 Ajuste según el modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich (apartado 2.3.2) viene dado por la ecuación 3 que expresada en su forma lineal puede escribirse como la ecuación 4.

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (\text{Ec. 4})$$

Mediante los datos de la Tabla 3 se calculan los valores para la representación de la ecuación de Freundlich en su forma lineal (ecuación 4) para la atalpulgita, estos aparecen en la Tabla 6, mientras que su representación aparece en la Figura 33.

Tabla 6. Valores del ensayo con atalpulgita para la representación de la forma lineal de la ecuación de Freundlich (ecuación 4).

Disolución	1	2	3	4	5	6	7	8
q_e (mg/ g)	6.126	6.242	6.164	6.220	5.869	3.957	1.949	0.967
C_e (mg/ L)	38.7	27.6	18.3	7.8	1.2	0.4	0.5	0.33
$\ln (q_e)$	1.812	1.831	1.819	1.828	1.770	1.375	0.667	-0.034
$\ln (C_e)$	3.656	3.318	2.907	2.054	0.182	-0.916	-0.693	-1.109

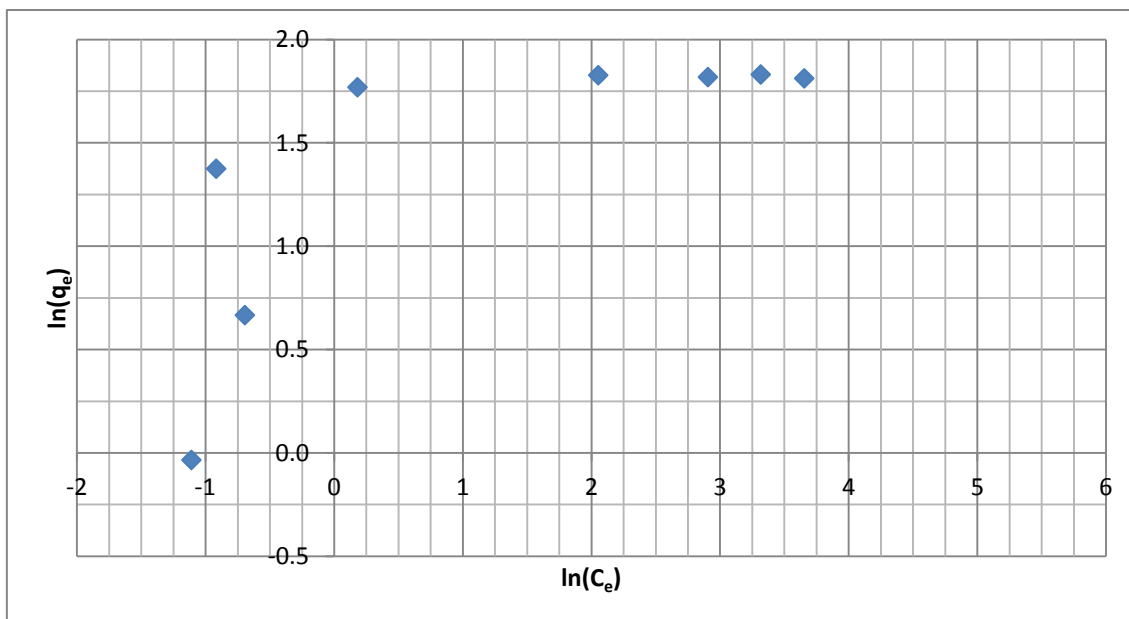


Figura 33. Ajuste de la isoterma con los datos obtenidos para el ensayo con atalpulgita según el modelo de Freundlich.

Como puede observarse en la Figura 23, la adsorción de cobalto en atalpulgita no se ajusta al modelo de Freundlich (coeficiente $R^2=0.5531$).

Para la sepiolita, mediante los datos de la Tabla 4 se calculan los valores para la representación de la ecuación de Freundlich en su forma lineal (ecuación 4), estos aparecen en la Tabla 7, mientras que su representación aparece en la Figura 34.

Tabla 7. Valores del ensayo con sepiolita para la representación de la forma lineal de la ecuación de Freundlich (ecuación 4).

Disolución	1	2	3	4	5	6	7	8
q_e (mg/ g)	8.195	8.101	7.548	6.783	5.874	3.915	1.96	0.969
C_e (mg/ L)	18.0	9.0	4.5	2.1	1.2	0.8	0.4	0.3
$\ln (q_e)$	2.104	2.092	2.021	1.914	1.771	1.365	0.673	-0.031
$\ln (C_e)$	2.890	2.197	1.504	0.742	0.182	-0.223	-0.916	-1.204

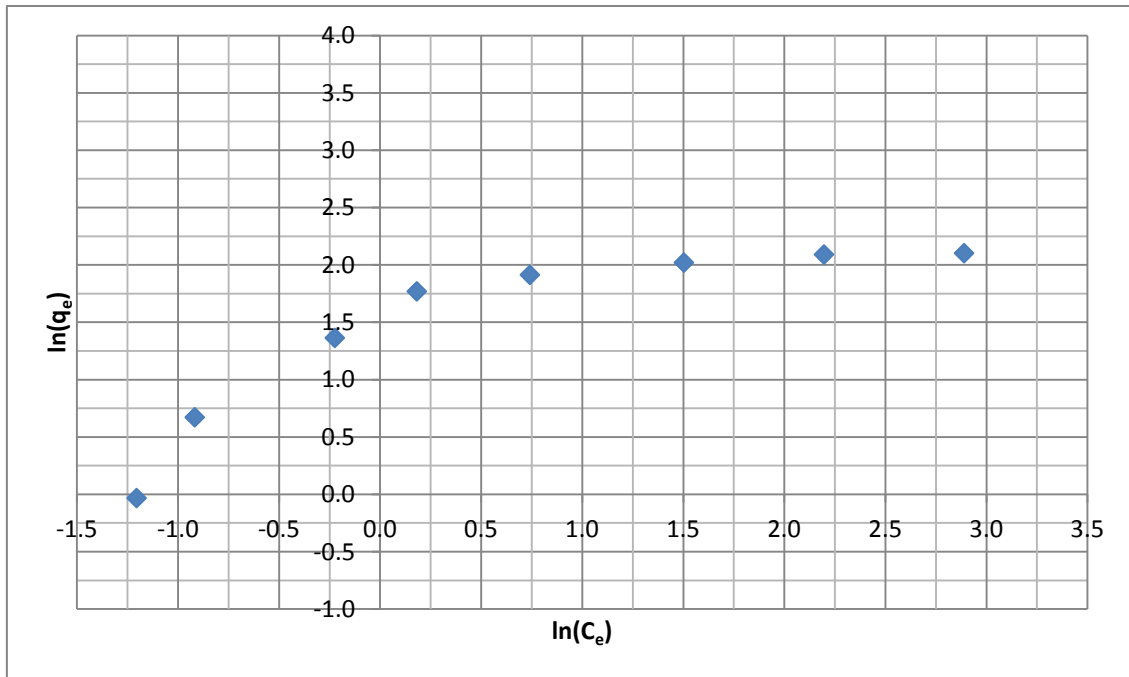


Figura 34. Ajuste de la isoterma con los datos obtenidos para el ensayo con sepiolita según el modelo de Freundlich

Como puede observarse en la Figura 34, la adsorción de cobalto en sepiolita no se ajusta al modelo de Freundlich (coeficiente $R^2=0.7359$).

Como conclusión a estos ensayos se puede decir que ambas arcillas se ajustan en gran medida al modelo de Langmuir, pero ninguna de ellas se ajusta al modelo de Freundlich. Esto supone que la adsorción de cobalto en las dos arcillas sigue la hipótesis de que el adsorbato se fijará en sobre el adsorbente formando una monocapa sobre su superficie y que no existirá interacción lateral entre las moléculas de adsorbato fijadas (Langmuir, 1918).

6 Conclusiones y viabilidad del proceso

Es evidente que la contaminación de las aguas es uno de los principales problemas medioambientales a los que el ser humano se enfrenta hoy en día, y a causa de esto las medidas de prevención de la contaminación son cada vez más estrictas por lo que se precisan métodos cada vez más eficaces para tratar las aguas residuales de la industria antes de verterlas a ríos y mares. Respecto a la contaminación por metales pesados, esto se hace más que presente ya que pueden encontrarse gran cantidad de artículos y publicaciones con una amplia variedad de métodos de tratamiento que van desde los más eficientes y caros, como el tratamiento electroquímico o la filtración por membrana, hasta los más baratos o de bajo coste, como la adsorción y el intercambio iónico.

A partir de los resultados obtenidos se puede deducir que la adsorción mediante arcillas es un método efectivo para eliminar el cobalto contaminante del agua, ya que presenta rendimientos de adsorción muy altos para dosis de arcilla no muy elevadas. Además suele conllevar menor coste debido principalmente al bajo precio de las arcillas. Todo esto sumado a la posibilidad de regenerar las arcillas y utilizarlas consecutivamente durante varios ciclos hace que la adsorción en estas sea una de las mejores alternativas para el tratamiento de las aguas contaminadas por cobalto.

A la vista de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se puede decir que ambas arcillas son válidas para el tratamiento del agua contaminada por cobalto, sin embargo, la capacidad máxima de adsorción de la sepiolita es mayor, ya que por cada gramo puede adsorber hasta 8.865 mg de cobalto, frente a los 6.305 mg por gramo que puede adsorber como máximo la atalpulgita.

Respecto a la dureza del agua tras el tratamiento, según los resultados obtenidos (Tabla 2 y Tabla 3) el agua tratada con sepiolita presenta una mayor cantidad de cationes calcio (II) en disolución, en torno a un 20% más, aunque la cantidad de cationes magnesio (II) en disolución es aproximadamente similar.

Según esto, ante los mismos costes de proceso y de las arcillas, sería preferible utilizar sepiolita para el tratamiento, ya que respecto a la capacidad de adsorción de cobalto puede llegar a ser un 40% más eficaz que la atalpulgita, esto es debido a que la sepiolita tiene casi el doble de superficie específica que la atalpulgita, para ello hay que trabajar en torno a un pH neutro, ya que en estas condiciones se favorece el intercambio de cobalto por los iones de calcio y magnesio presentes en la arcilla.

Una vez concluida la adsorción y cargadas de Co^{2+} las arcillas, éstas pueden ser regeneradas para reutilizarse de nuevo en sucesivos ciclos de adsorción con el fin de reducir el coste económico del proceso. Esta regeneración puede llevarse a cabo con distintas sustancias como son sales inorgánicas, ácidos, EDTA y sustancias alcalinas. De todos estos las últimas son las que mejor resultado proporcionan ya que la capacidad de adsorción de las arcillas regeneradas con estas sustancias se acerca a la de arcillas nuevas. De estas sustancias alcalinas destaca el Na_2CO_3 llegándose a obtener una capacidad de adsorción de la arcilla regenerada de 101%, 87% y 85%, comparándose con arcillas nuevas, para los tres ciclos sucesivos de uso de esta (He, 2011).

Respecto a la legislación, no son muchas las Comunidades Autónomas que incluyen un valor límite de cobalto en los vertidos a alcantarillado, una de las pocas que lo hace es La Rioja en la Ley 5/2000, de 25 de octubre, de saneamiento y depuración de aguas residuales de La Rioja, cuya revisión está vigente desde Enero de 2015, y que establece un valor límite instantáneo de emisión de vertido que contenga cobalto en una concentración de 1.00 mg Co/ L. Por tanto, para cumplir con la legislación se podría utilizar cualquiera de las dos arcillas.

7 Bibliografía

- Al-Shahrani, S.S. Treatment of wastewater contaminated with cobalt using Saudi activated bentonite. *Alexandria Engineering Journal*, Vol. 53, Issue 1, 205 - 211. (2014).
- Andrade, L; Covelo, E.F; Vega, F.A. Uso de arcillas especiales para depuración de aguas residuales. *Información tecnológica*, vol. 16, nº 1, 3-10 (2005).
- Annadurai, A.; Juang, R.S.; Lee, D.J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Science and Technology*, Vol. 47, Issue 1, 185 –190 (2002).
- Appelo, C.A.J.; Postma, D. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2nd edition, Rotterdam (1993).
- Barrios, J. Reducción de Cr (VI) y Cd (II) en aguas residuales urbanas mediante adsorción. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza (2012).
- Bishnoi, N.R.; Bajaj, M.; Sharma, N.; Gupta, A. Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. *Bioresource Technology*, Vol. 91, Issue 3, 305 –307 (2003).
- Boonamuyvitaya, V.; Chaiya, C.; Tanthapanicchakoon, W.; Jarudilokul, S. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Separation and Purification Technology*, Vol. 35, Issue 1, 11 - 22 (2004).
- Chen, H.; Wang, A. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 307, Issue 2, 309 - 316 (2007).
- Dakiky, M.; Khamis, M.; Manassra, A.; Mer'eb, M. Selective adsorption of Cr(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research*, Vol. 6, Issue 4, 533 – 540 (2002).
- Falayi, T.; Freeman, N. Removal of heavy metals and neutralization of acid mine drainage with un-activated attapulgite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, Issue 4, 1285 - 1292 (2014).
- Feng, D.; Van Deventer, J.S.J.; Aldrich, C. Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-product slags. *Separation and Purification Technology*, Vol. 40, Issue 1, 61 – 67 (2004).
- Freundlich, H. *Über die adsorption in lösungen*, W. Engelmann (1906).
- Fu, F.; Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, Vol. 92, Issue 3, 407 - 418 (2011).
- Gupta, V.K.; Jain, C.K.; Ali, I.; Sharma, M.; Saini, S.K. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *Water Research*, Vol.37, Issue 16, 4038– 4044 (2003).
- Hasar, H. Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 97, Issues 1-3, 49– 57 (2003).
- He, M.; Zhu, Y.; Yang, Y.; Han, B.; Zhang, Y. Adsorption of cobalt(II) ions from aqueous solutions by palygorskite. *Applied Clay Science*, Vol. 54, Issues 3 - 4, 292 - 296 (2011).
- Hofmeister F. *Current Opinion in Colloid Interface Science*, Effects special issue 9 (2004).
- Karabulut, S.; Karabakan, A.; Denizli, A.; Yürüm, Y. Batch removal of copper(II) and zinc(II) from aqueous solutions with low rank Turkish coals. *Separation and Purification Technology*, Vol. 18, Issue 3, 177-184 (2000).

Kobyá, M. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. *Bioresource Technology*, Vol. 91, Issue 3, 317– 321 (2004).

Langmuir I. The adsorption of gases on plain surface of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 40, 1361 - 1405 (1918).

LENNTech. www.lenntech.es (consultada en Agosto de 2015).

Ley 5/2000, de 25 de octubre, de saneamiento y depuración de aguas residuales de La Rioja, revisión vigente desde Enero de 2015.

Método semicuantitativo estandarizado 8078. HACH. Octava edición (2014).

Nightingale Jr., E.R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 63, Issue 9, 1381 - 1387 (1959).

Oliveira, A.; Coelho, L.; Gomes, S.; Costa, I.; Fonseca, M.; de Sousa, K.; Espínola, J.; da Silve, F. Brazilian Palygorskite as Adsorbent for Metal Ions from Aqueous Solution: Kinetic and Equilibrium Studies. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224:1687 (2013).

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association (1997).

Weng, C.H. Removal of nickel(II) from dilute aqueous solution by sludge-ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 128, Issue 8, 716–721 (2002).

Anexo A Reactivos y equipos experimentales o de análisis

A.1 Disolución de cobalto

Para preparar las disoluciones de cobalto con las que se trabaja se parte de una botella de un litro de disolución de cobalto de concentración un gramo por litro (1 g/L) en forma de cloruro de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) disuelto en ácido clorhídrico 1 N.

El proveedor de la disolución es Farmitalia Carlo Erba, Gruppo Montedison.

A.2 Para el ajuste del pH

Para el ajuste del pH se usarán los siguientes reactivos:

- Ácido clorhídrico (HCl) de concentración uno normal (1 N)
- Ácido clorhídrico (HCl) de concentración 0,01 normal (0.01 N)
- Hidróxido de sodio (NaOH) de concentración uno normal (1 N)
- Hidróxido de sodio (NaOH) de concentración 0,01 normal (0.01 N)

El proveedor de los reactivos es Carlo Erba Reagenti, Gruppo Montedison.

A.3 Reactivos para la medición de calcio y magnesio

Según establece el método normalizado SM 3550–Ca B, para la medida del calcio se usan los siguientes reactivos:

- Sal disódica del ácido etilendiamino-tetracético (EDTA) de concentración 0.01 molar (0.01 M), el proveedor es Panreac
- Hidróxido de sodio (NaOH) de concentración uno normal (1 N)
- Agua desionizada
- Solución indicadora murexida, en este caso se usa en forma de polvo y no como solución, el proveedor es Panreac

Según establece el método normalizado SM 2340 C, para la medida de la dureza total se usan los siguientes reactivos:

- Sal disódica del ácido etilendiamino-tetracético (EDTA) de concentración 0.01 molar (0.01 M)
- Solución buffer o solución tampón, preparada a partir de EDTA y cloruro de magnesio hexahidratado (la preparación de este reactivo se explica en mayor detalle en el anexo C, apartado C.2)
- Solución indicador negro de eriocromo T cuyo proveedor es Panreac
- Agua desionizada

Mediante la aplicación conjunta de ambos métodos (método SM 2340 C y SM 3550–Ca B) se puede obtener la cantidad de magnesio a partir de los valores de dureza total y calcio.

A.4 Agitador magnético múltiple

Un agitador magnético consiste en una pequeña placa magnética que normalmente está cubierta por una capa de plástico (usualmente teflón) debajo de la cual se encuentran una serie de imanes electromagnéticos dispuestos en forma circular con el fin de crear un campo magnético rotatorio.

En este caso se usa un agitador magnético múltiple con una placa que permite agitar a la misma velocidad hasta 8 disoluciones. La velocidad es regulable pero su valor es desconocido.

El agitador que se usa es de la marca IKA- WERKE (Figura A1).



Figura A1. Agitador magnético múltiple usado en los ensayos.

A.5 Balanza de precisión

Es un instrumento utilizado en el laboratorio que sirve para medir la masa. Su característica más relevante es su gran precisión, posee muy poca incertidumbre, lo que la hace ideal para utilizarse en mediciones muy precisas.

La balanza usada es de la marca Sartorius (Figura A2).



Figura A2. Balanza de precisión usada en los ensayos.

A.6 Equipo de análisis de cobalto: dispositivo multiparamétrico

El espectrofotómetro HACH LANGE DR 2800 que distribuye HACH cuenta con más de 200 test programados y ajuste automático de la longitud de onda, además es de manejo fácil e intuitivo. Todos los resultados son guardados y pueden ser transferidos a una memoria USB portátil. Dispone de siete longitudes de onda predefinidas mas una posición para filtro adicional.

El equipo multiparamétrico que se usa es de la marca HACH LANGE modelo DR 2800 (Figura A3).



Figura A3. Equipo multiparamétrico usado en los ensayos.

A.7 Equipo de medida del pH: pHmetro

El pH es un parámetro importante en el análisis químico de las aguas. El principio básico de la determinación del pH en el agua es una medida de la acidez o de su alcalinidad. Este método determina generado (en mili voltios) por un electrodo de vidrio que es sensible a la actividad del ion H^+ , este potencial es comparado con un electrodo de referencia, que genera un potencial constante e independiente del pH. El electrodo de referencia que se utiliza es Ag/AgCl el cual sirve como puente salino que permite el paso de los milivoltios generados hacia al circuito de medición.

Su medida se basa en la medida del potencial eléctrico que se crea en la membrana de un electrodo de vidrio en función de la actividad de los iones hidrogeno a ambos lados de la membrana.

El pHmetro usado es de la marca Crison, modelo GLP21 (Figura A4).



Figura A4. pHmetro usado en los ensayos.

A.8 Arcilla Atapulgita

La atapulgita (Figura A5), conocida también como paligorskita, es una arcilla, o filosilicato de magnesio y aluminio. Se utiliza en medicina como antidiarréico y en la industria para la adsorción de sustancias contaminantes como los metales pesados. Es un mineral con una elevada área superficial debida al pequeño tamaño de partícula y a la porosidad estructural que presenta.

Su estructura y composición le confiere una elevada capacidad de adsorción, por lo que es un poderoso decolorante y absorbente. También tienen propiedades reológicas, ya que es capaz de formar geles y suspensiones estables de alta viscosidad para bajas concentraciones de sólido, además es susceptible de ser activadas mediante tratamientos térmicos y ácidos.

El proveedor de la arcilla es MYTA, del grupo SAMCA.

Las características de la atapulgita aparecen en la Tabla A1.

Tabla A1. Características de la arcilla atapulgitita. (Fuente: MYTA S.A y Micolau).

CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS /		Valor / Value
DENSIDAD APARENTE /		750 g/L \pm 10 %
BULK DENSITY (NF T 73-405)		
ABSORCION DE AGUA /		140 % \pm 10 %
WATER ABSORPTION (NF V 19-002)		
ABSORCION EN ACEITE (SAE-10) /		70 % \pm 10 %
OIL ABSORPTION (SAE-10)		
HUMEDAD / MOISTURE		< 9 %
ÁREA SUPERFICIAL / SURFACE AREA (m ² / g)		93.45
TAMAÑO DE PORO / PORE SIZE (nm)		8.35
GRANULOMETRIA / PARTICLE SIZE DISTRIBUTION		
> 0,250 mm		< 1 %
< 0,250 mm		< 99 %
COMPOSICION MINERALOGICA / MINERALOGY		
ARCILLAS ATAPULGITICAS / ATAPULGITIC CLAY		80 %
OTROS / OTHERS		20 %
COMPOSICION QUIMICA / CHEMICAL COMPOSITION		
SiO ₂		51 – 56 %
Al ₂ O ₃		18 – 22 %
Fe ₂ O ₃		6.5 – 9 %
CaO		1.5 – 3 %
MgO		5 – 6.5 %
Na ₂ O		<0.2 %
K ₂ O		2 – 3 %
TiO ₂		<0.8 %
MnO		<0.1 %
P ₂ O ₅		<0.1 %
PPC / LOI		6.5 – 9.5 %



Figura A5. Arcilla Atapulgita

A.9 Arcilla Sepiolita

La sepiolita (Figura A6) es de color blanco grisáceo, amarillento o rosado con una enorme área superficial debida tanto al pequeño tamaño de partícula como a la porosidad estructural que presenta su estructura. La superficie específica de la sepiolita se encuentra ente 100-240 m²/g.

Presenta un valor elevado de área superficial y a la vez la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares.

Cristaliza en sistema ortorrómbico y posee una dureza de 2 en la Escala de Mohs y presenta fractura concoidea, exfoliación ausente, brillo opaco y raya blanca. Es un mineral fibroso con estructura laminar de filosilicato.

La particularidad de la estructura de la sepiolita es que los tetraedros de sílice alternan su orientación a ambos lados de la capa tetraédrica en grupos de seis pares de tetraedros. Por una parte, este hecho crea una diferencia respecto a la estructura típica de los filosilicatos y la asemeja a la disposición de las cadenas anfíbolitas, por otra parte, crea amplios canales que le dotan de su gran capacidad absorbente y escasa densidad (Barrios, 2012).

La sepiolita es eficaz para reducir la concentración de metales pesados en aguas residuales industriales, ya que posee elevados contenidos en esmectita y vermiculita, respectivamente, que son minerales de elevado poder adsorbente (Andrade, 2005).

Otras arcillas utilizadas para la adsorción de metales pesados son atapulgita y la calcita, aunque son buenos adsorbentes, la sepiolita tiene mayor capacidad de adsorción como se ha concluido en este trabajo.

El proveedor de la arcilla es MYTA, del grupo SAMCA.

Las características de la atapulgita aparecen en la Tabla A2.

Tabla A2. Características de la arcilla sepiolita. (Fuente: MYTA S.A y Micolau).

CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS /		Valor/ Value
DENSIDAD APARENTE /		650 g /L ± 10 %
BULK DENSITY (NF T 73-405)		
ABSORCION DE AGUA /		105 % ± 10 %
WATER ABSORPTION (NF V 19-002)		
HUMEDAD / MOISTURE		< 10 %
ÁREA SUPERFICIAL / SURFACE AREA (m ² / g)		155.47
TAMAÑO DE PORO / PORE SIZE (nm)		5.57
GRANULOMETRIA / PARTICLE SIZE DISTRIBUTION		
> 0,210 mm		< 8 %
0.210-0.149 mm		< 24 %
< 0,149 mm		> 68 %
COMPOSICION MINERALOGICA / MINERALOGY		
ARCILLAS SEPIOLITICAS / SEPIOLITIC CLAYS		60 %
DOLOMITA / DOLOMITE		30 %
OTROS / OTHERS		10 %
COMPOSICION QUIMICA / CHEMICAL COMPOSITION		
SiO ₂		39 – 43 %
Al ₂ O ₃		9 – 10.5 %
Fe ₂ O ₃		3 – 4 %
CaO		8.5 – 11.0 %
MgO		15.5 – 17 %
Na ₂ O		<0.2 %
K ₂ O		2 – 2.5 %
TiO ₂		<0.5 %
MnO		<0.1 %
P ₂ O ₅		<0.5 %
PPC / LOI		16 – 19.5 %



Figura A6. Arcilla Sepiolita

Anexo B Resultados de la caracterización de las arcillas

B.1 Ensayos con cobalto en disolución

Arcilla atalpulgita

Se incluyen las siguientes representaciones:

- Tabla A3. Datos de la adsorción en atalpulgita para el ensayo con cobalto en la disolución (dosis de arcilla = 10 g/ L)
- Figura A7. Representación de los datos de la Tabla A3, rendimiento de adsorción en función del pH inicial para la atalpulgita con cobalto presente en la disolución (dosis de arcilla = 10 gr/ L)
- Figura A8. Concentración final de cada uno de los cationes en función del pH inicial de la disolución cuando esta contiene cobalto (concentración inicial Co= 50 mg/L), dosis de arcilla= 1 g/L.
- Figura A9. Concentración final de cada uno de los cationes en función del pH inicial de la disolución cuando esta contiene cobalto (concentración inicial Co= 50 mg/L), dosis de arcilla= 5 g/L.
- Figura A10. Concentración final de cada uno de los cationes en función del pH inicial de la disolución cuando esta contiene cobalto (concentración inicial Co= 50 mg/L), dosis de arcilla= 10 g/L.

Tabla A3. Datos de la adsorción en atalpulgita para el ensayo con cobalto en la disolución (dosis de arcilla = 10 g/ L).

Disolución	1	2	3	4	5
pH inicial	2.69	3.7	4.7	7.19	9.71
Concentración inicial de cobalto (mg/L)	51	51	51	51	51
Concentración final de cobalto (mg/ L)	33	13	9.5	7	1
Rendimiento (%)	35.294	74.510	81.372	86.274	98.039

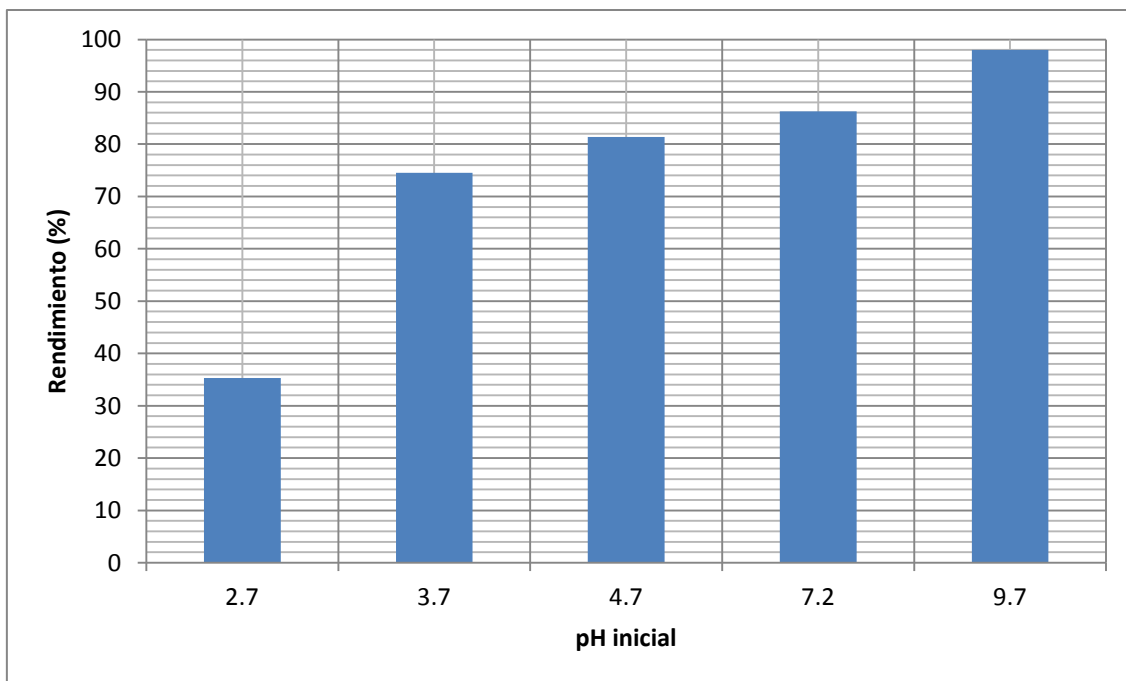


Figura A7. Rendimiento de adsorción en función del pH inicial para atalpulgita con cobalto en disolución.

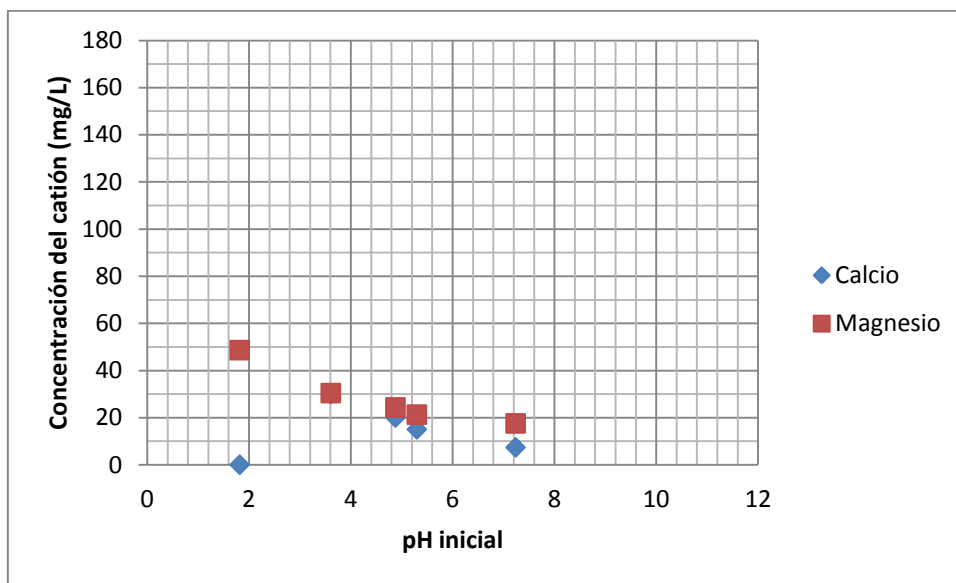


Figura A8. Concentración final de Ca^{2+} y Mg^{2+} en función del pH inicial para atalpulgita (1 g/ L) con cobalto en disolución.

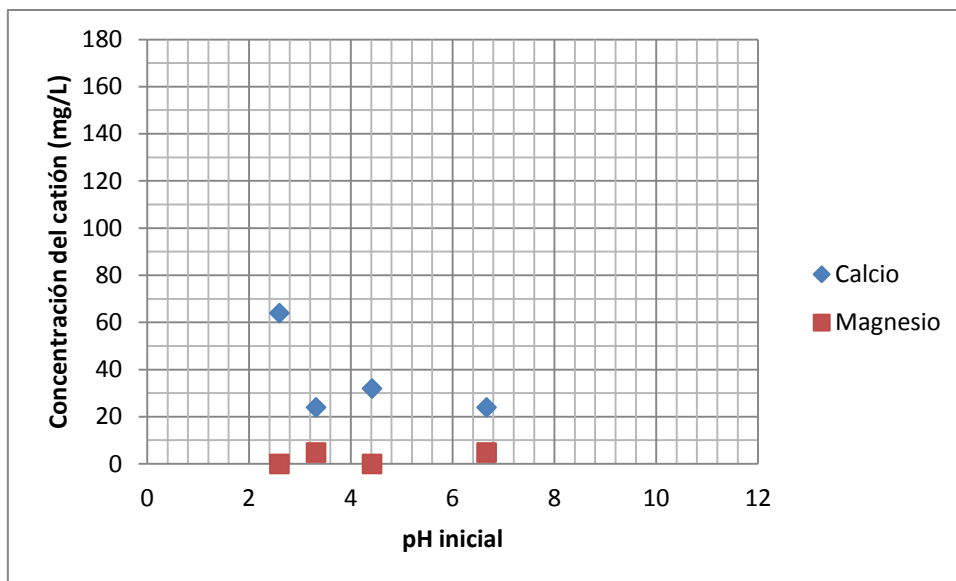


Figura A9. Concentración final de Ca^{2+} y Mg^{2+} en función del pH inicial para atalpulgita (5 g/ L) con cobalto en disolución.

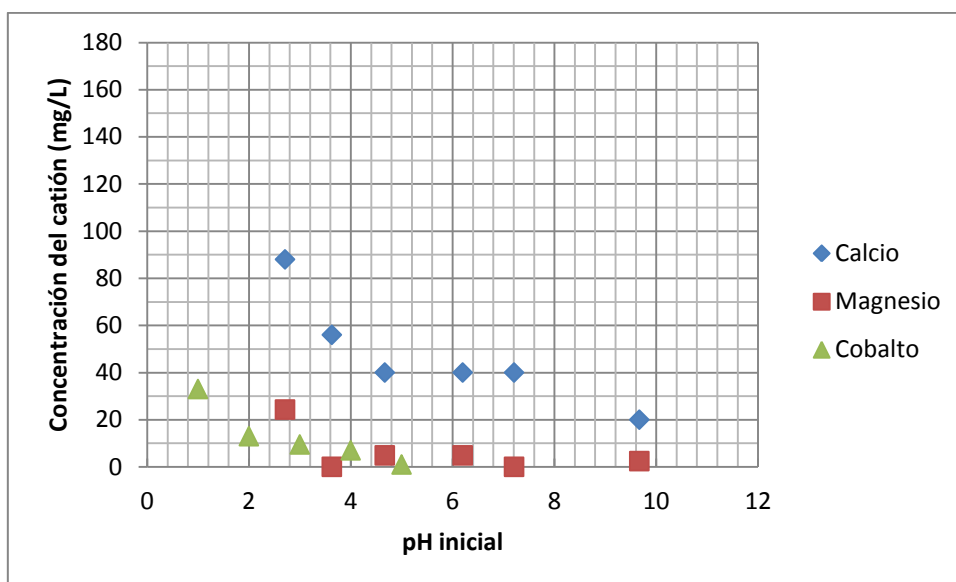


Figura A10. Concentración final de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Co^{2+} en función del pH inicial para atalpulgita (10 g/ L) con cobalto en disolución.

Arcilla sepiolita

Se incluyen las siguientes representaciones:

- Tabla A4. Datos de la adsorción en atalpulgita para el ensayo con cobalto en la disolución (dosis de arcilla = 10 g/ L)
- Figura A11. Representación de los datos de la Tabla A4, rendimiento de adsorción en función del pH inicial para la atalpulgita con cobalto presente en la disolución (dosis de arcilla = 10 g/ L)
- Figura A12. Concentración final de cada uno de los cationes en función del pH inicial de la disolución cuando esta contiene cobalto (concentración inicial $\text{Co} = 50 \text{ mg/L}$), dosis de arcilla= 1 g/L.

- Figura A13. Concentración final de cada uno de los cationes en función del pH inicial de la disolución cuando esta contiene cobalto (concentración inicial Co= 50 mg/L), dosis de arcilla= 5 g/L.
- Figura A14. Concentración final de cada uno de los cationes en función del pH inicial de la disolución cuando esta contiene cobalto (concentración inicial Co= 50 mg/L), dosis de arcilla= 10 g/L.

Tabla A4. Datos de la adsorción en sepiolita para el ensayo con cobalto en la disolución (dosis de arcilla = 10 g/ L).

Disolución	1	2	3	4	5
pH _{inicial}	2	4.67	5.68	6.93	8.87
Concentración inicial de cobalto (mg/L)	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5
Concentración final de cobalto (mg/ L)	16	13.5	6	3.2	2.1
Rendimiento (%)	69.524	74.286	88.571	93.905	96

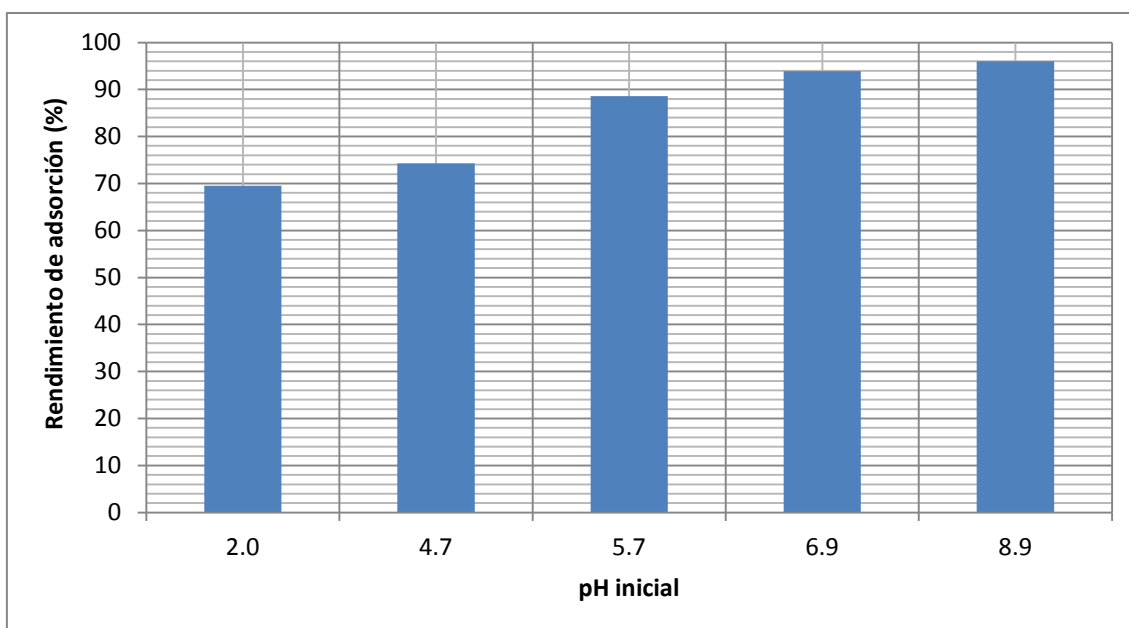


Figura A11. Representación del rendimiento de adsorción en función del pH inicial para la sepiolita con cobalto en la disolución.

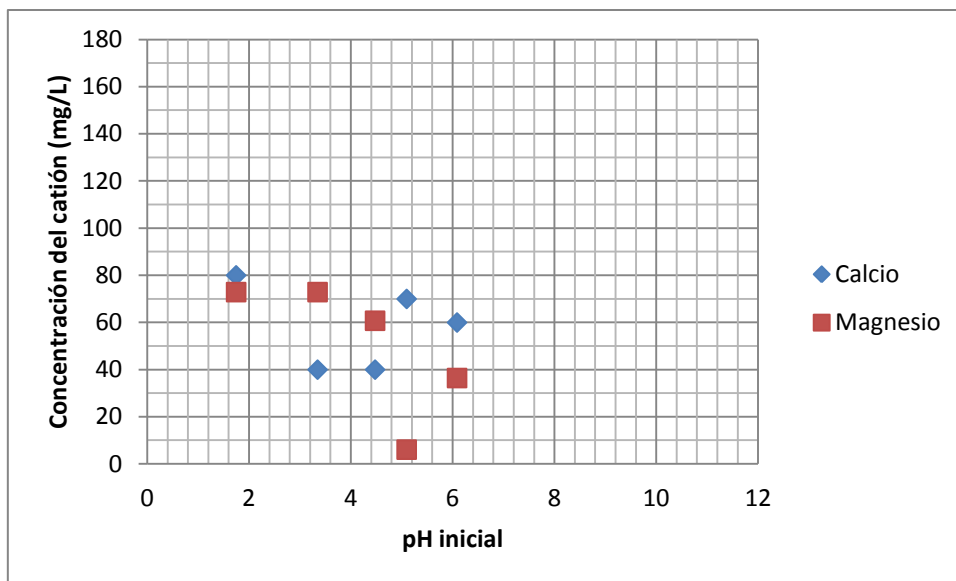


Figura A12. Concentración final de Ca^{2+} y Mg^{2+} en función del pH inicial para sepiolita (1 g/ L) con cobalto en disolución.

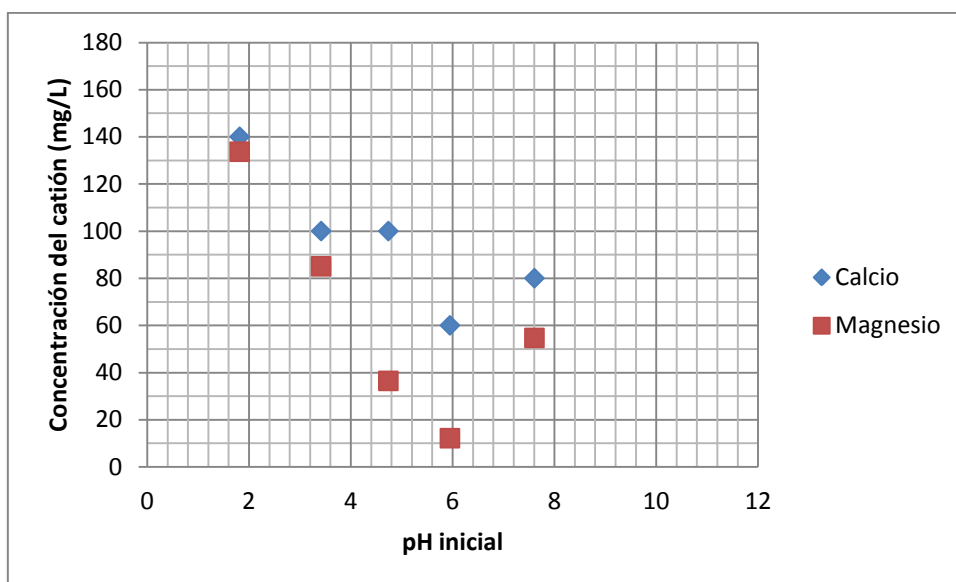


Figura A13. Concentración final de Ca^{2+} y Mg^{2+} en función del pH inicial para sepiolita (5 g/ L) con cobalto en disolución.

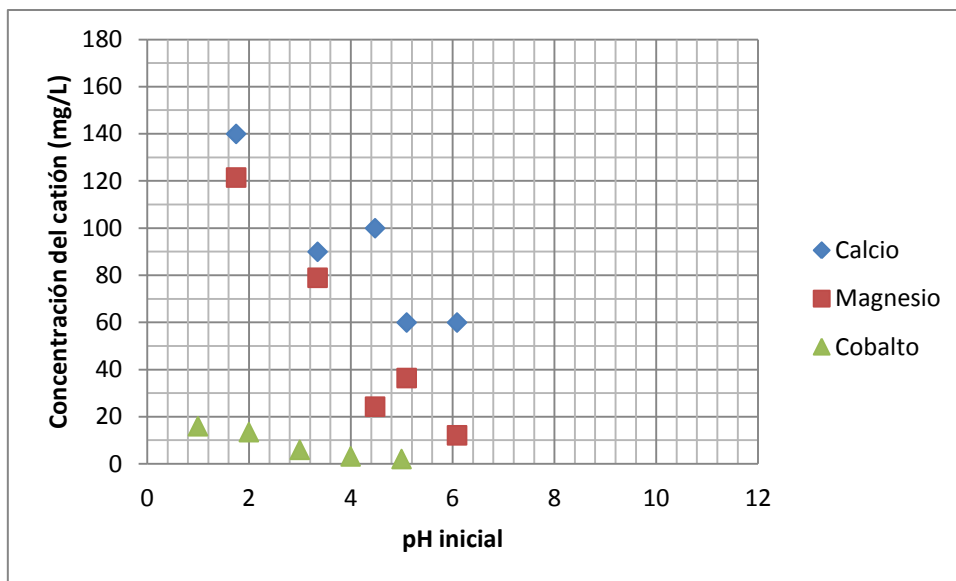


Figura A14. Concentración final de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Co^{2+} en función del pH inicial para sepiolita (10 g/ L) con cobalto en disolución

La comparación de los rendimientos de adsorción de cobalto de las dos arcillas en función del pH inicial se muestra en la Figura A15.

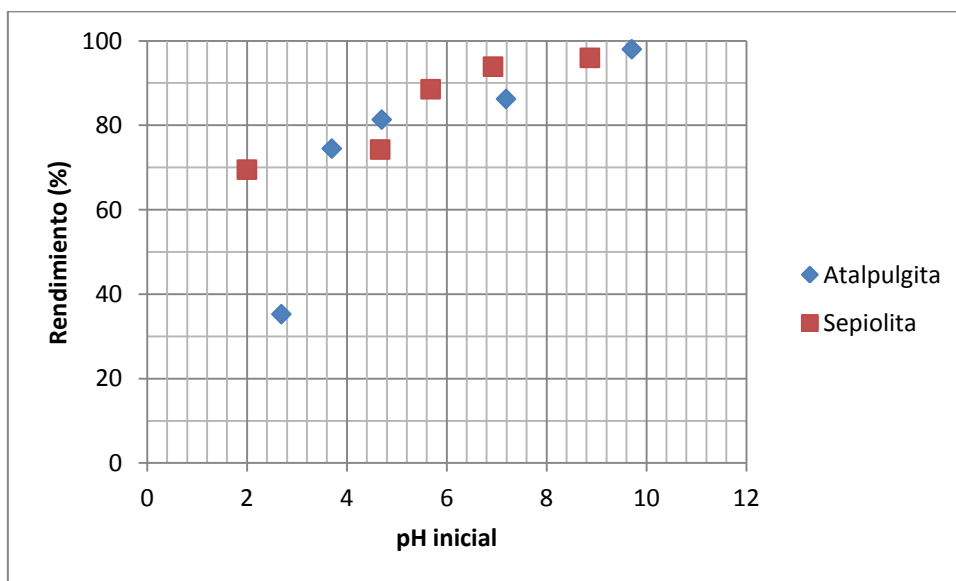


Figura A15. Representación del rendimiento de adsorción de cobalto para ambas arcillas

B.2 Ensayos de adsorción para distintas concentraciones de cobalto

Se incluyen la representación del rendimiento de adsorción de cobalto para cada una de las arcillas en función de la concentración inicial de cobalto (dosis de arcilla = 10 g/ L). La Figura A16 corresponde a la atalpulgita y la Figura A17 a la sepiolita.

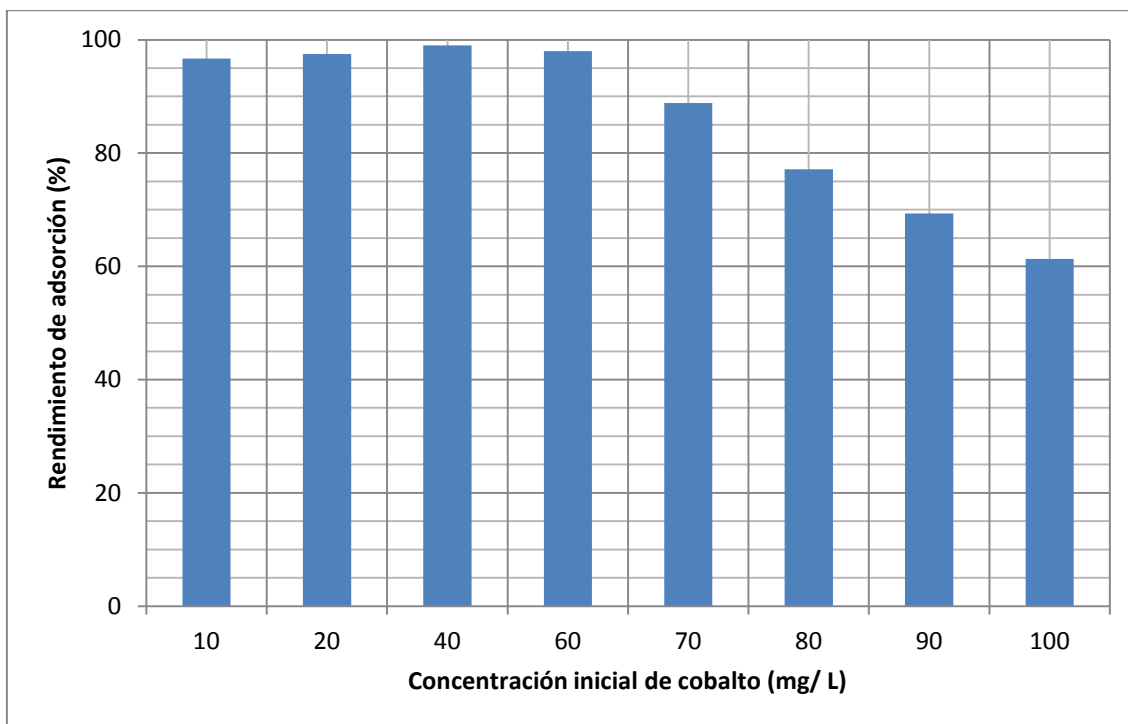


Figura A16. Representación del rendimiento de adsorción de cobalto para la atalpulgita variando la concentración de cobalto (dosis de arcilla = 10 g/ L).

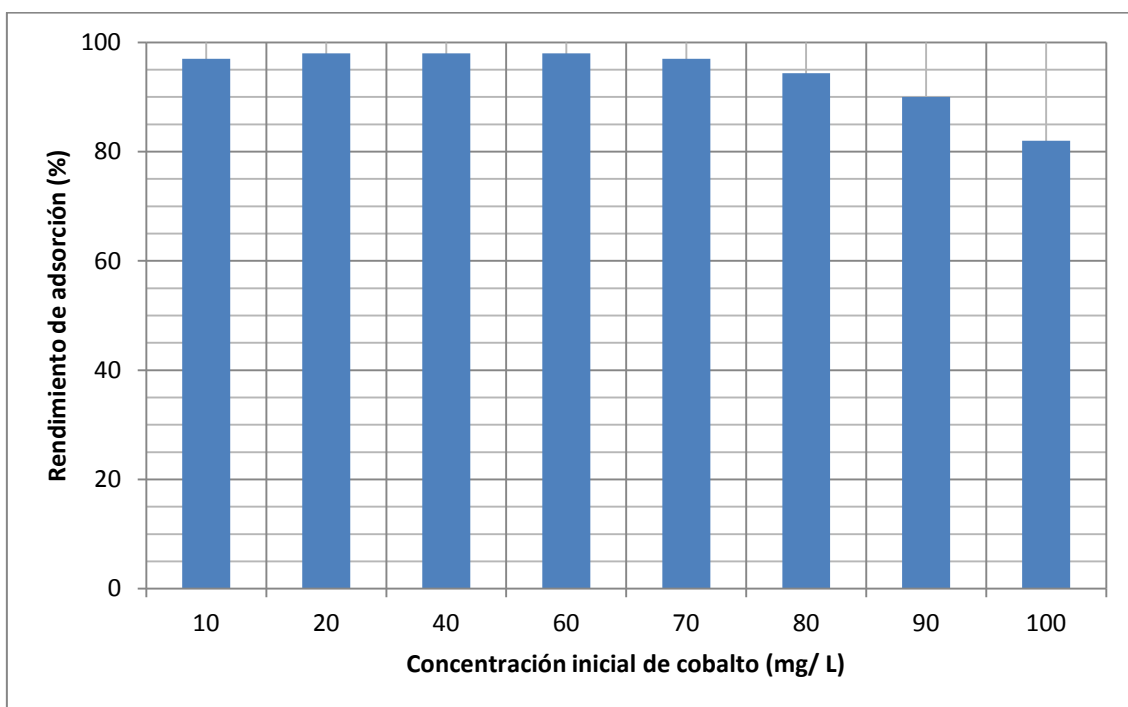


Figura A17. Representación del rendimiento de adsorción de cobalto para la sepiolita variando la concentración de cobalto (dosis de arcilla = 10 g/ L).

B.3 Comparativa de resultados

B.3.1. Arcilla atalpulgita

Como representaciones complementarias al Capítulo 4, apartado 3.1, se presentan las Figuras A18 - A20 para la dosis de arcilla de 1 g/L y las Figuras A21 - A23 para la dosis de arcilla de 5 g/L.

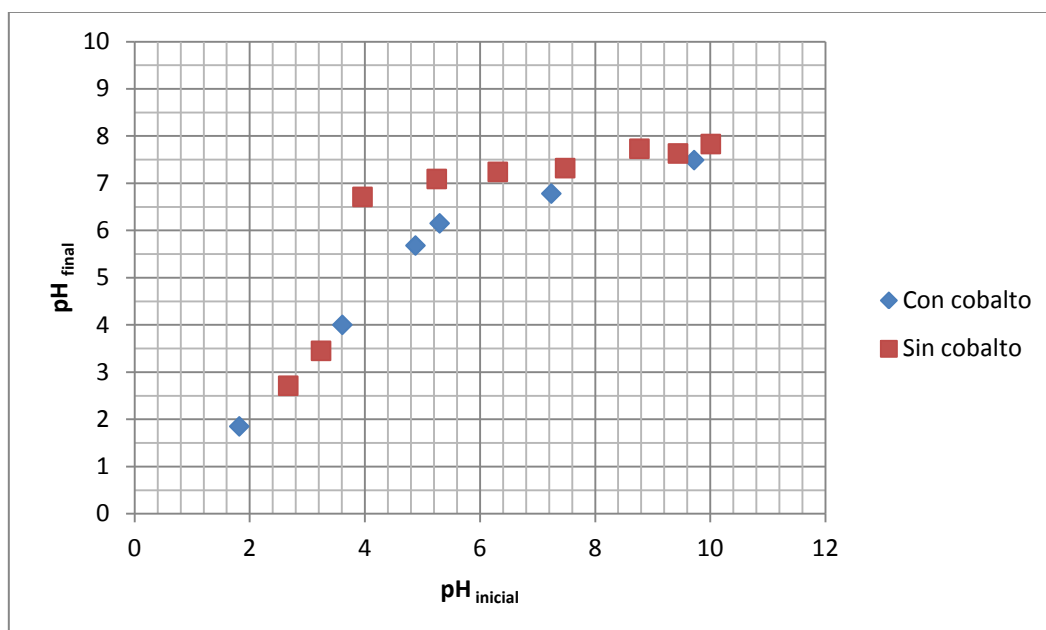


Figura A18. Variación del pH final en función del pH inicial y de la presencia de cobalto para atalpulgita (1 g/ L).

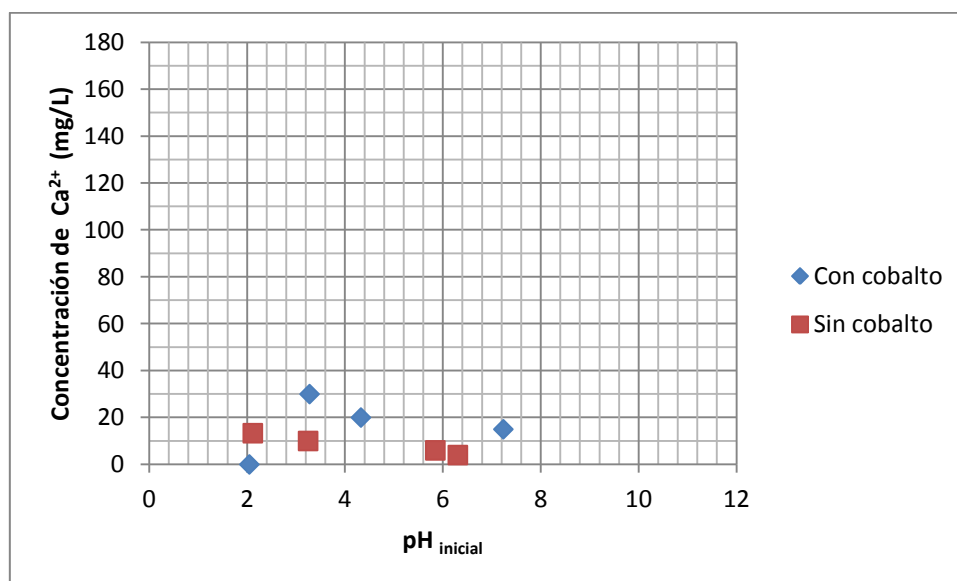


Figura A19. Concentración de Ca²⁺ en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para atalpulgita (1 g/ L).

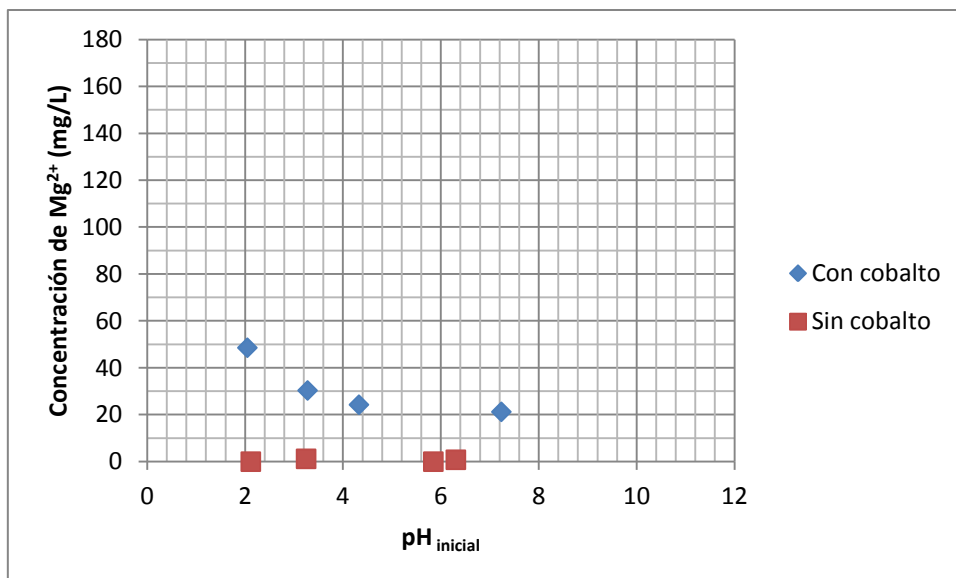


Figura A20. Concentración de Mg²⁺ en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para atalpulgita (1 g/ L).

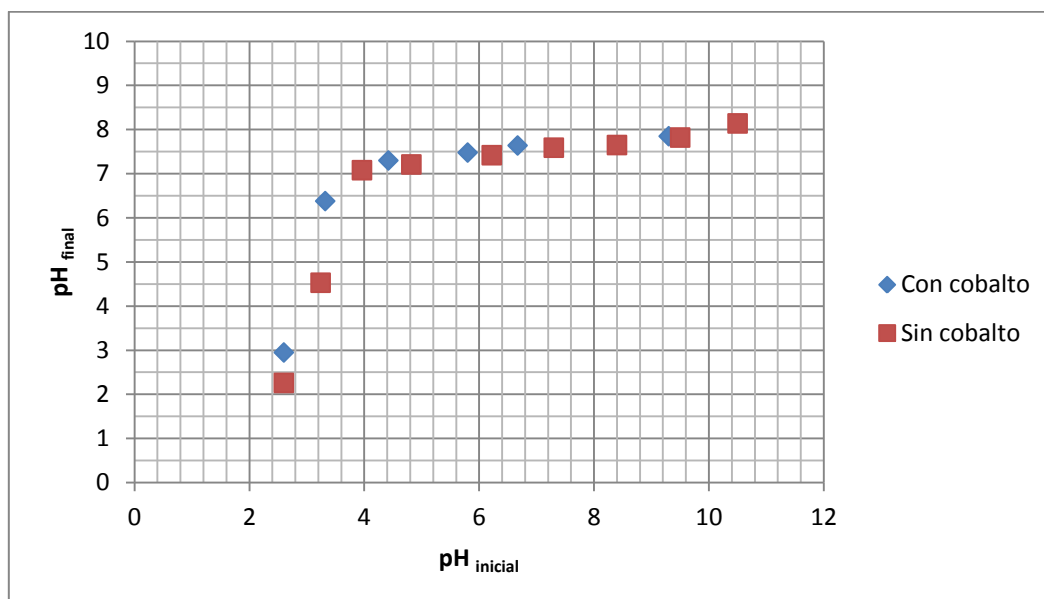


Figura A21. Variación del pH final en función del pH inicial y de la presencia de cobalto para atalpulgita (5 g/ L).

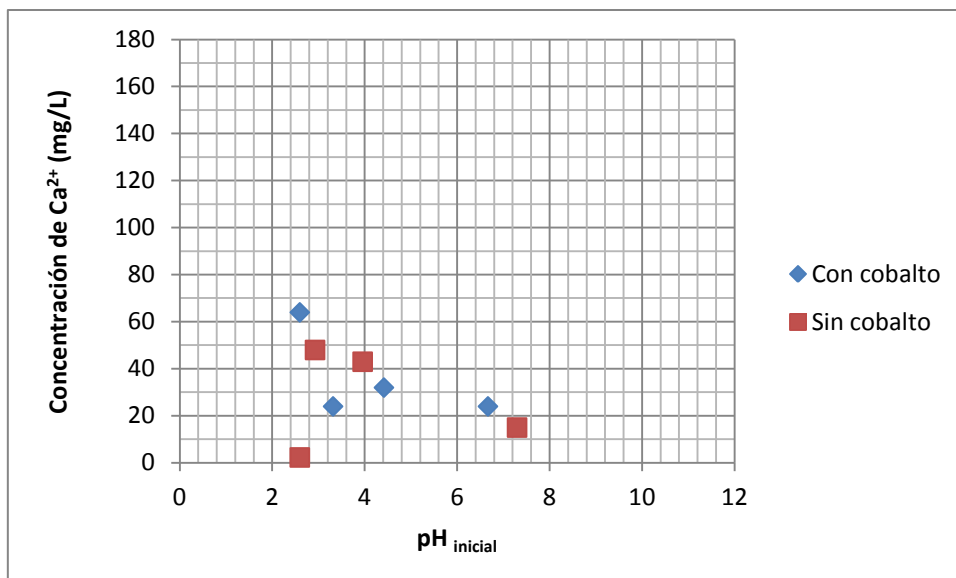


Figura A22. Concentración de Ca²⁺ en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para atalpulgita (5 g/ L).

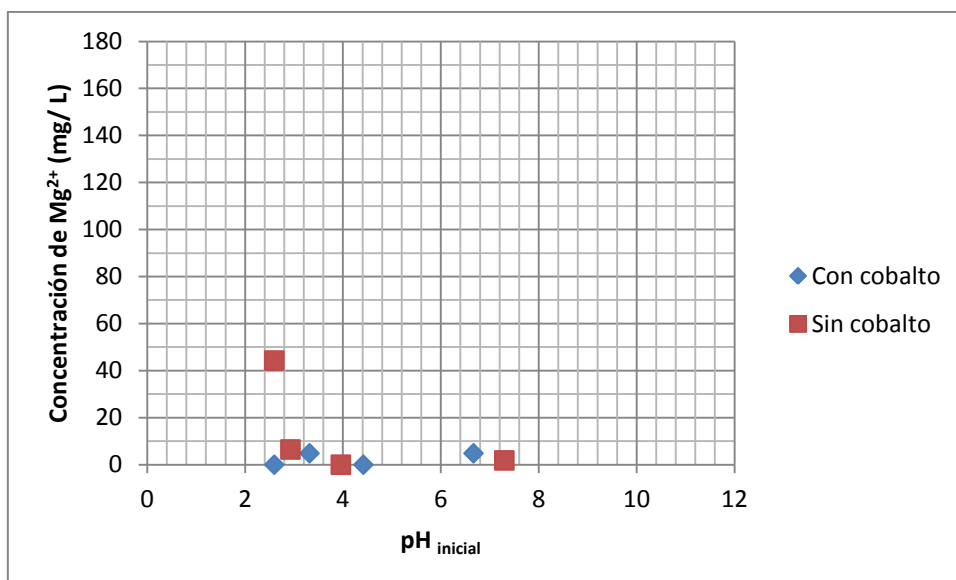


Figura A23. Concentración de Mg²⁺ en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para atalpulgita (5 g/ L).

B.3.2. Arcilla sepiolita

Como representaciones complementarias al Capítulo 4, apartado 3.1, se presentan las Figuras A24 - A26 para la dosis de arcilla de 1 g/L y las Figuras A27 - A29 para la dosis de arcilla de 5 g/L.

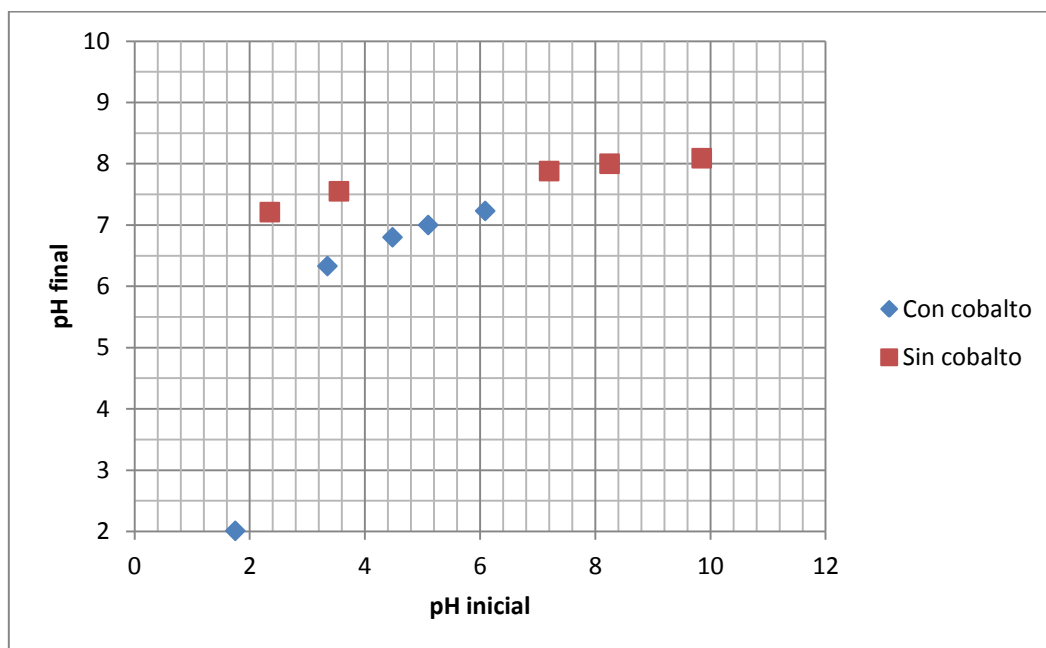


Figura A24. Variación del pH final en función del pH inicial y de la presencia de cobalto para sepiolita (1 g/ L).

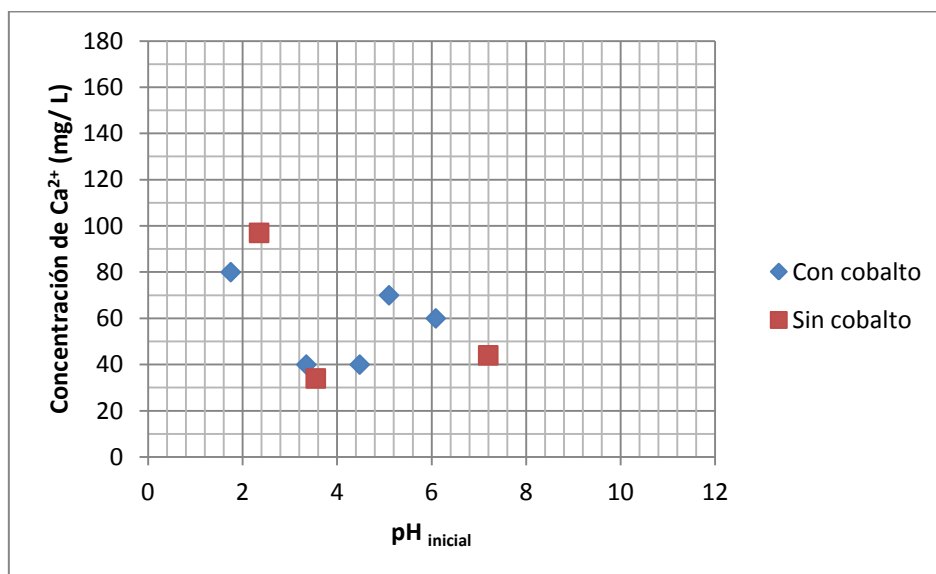


Figura A25. Concentración de Ca²⁺ en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para sepiolita (1 g/ L).

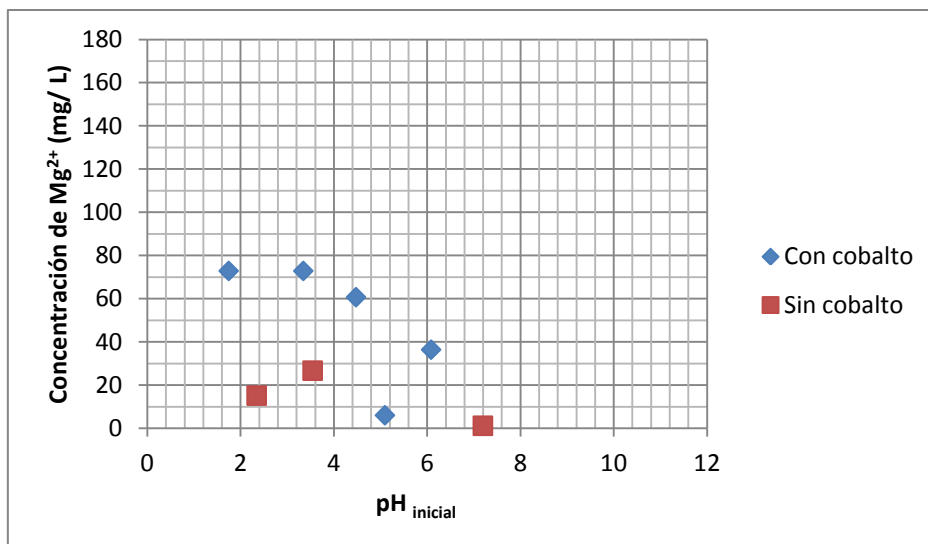


Figura A26. Concentración de Mg²⁺ en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para sepiolita (1 g/ L).

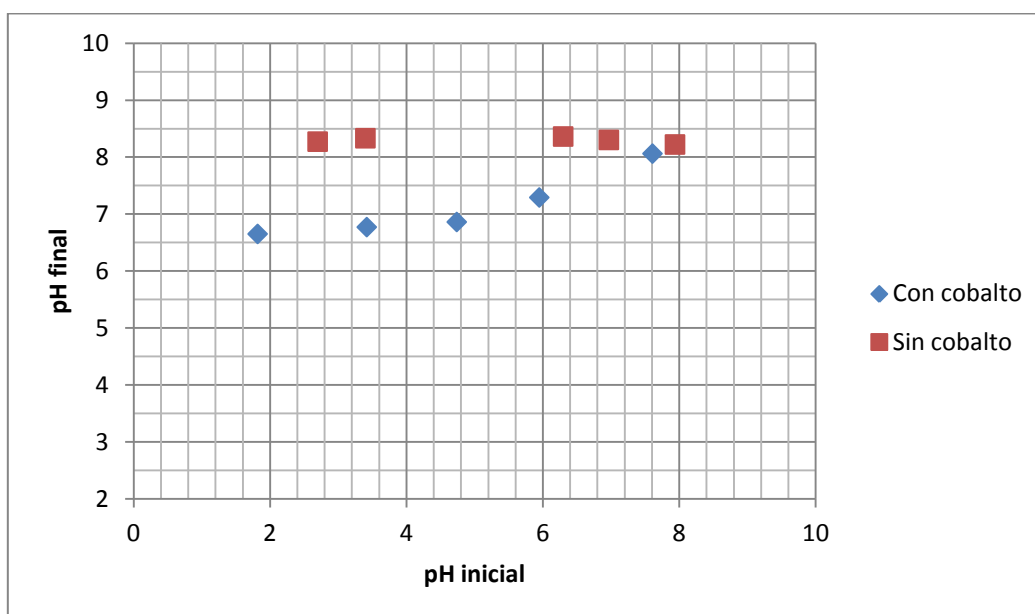


Figura A27. Variación del pH final en función del pH inicial y de la presencia de cobalto para sepiolita (5 g/ L).

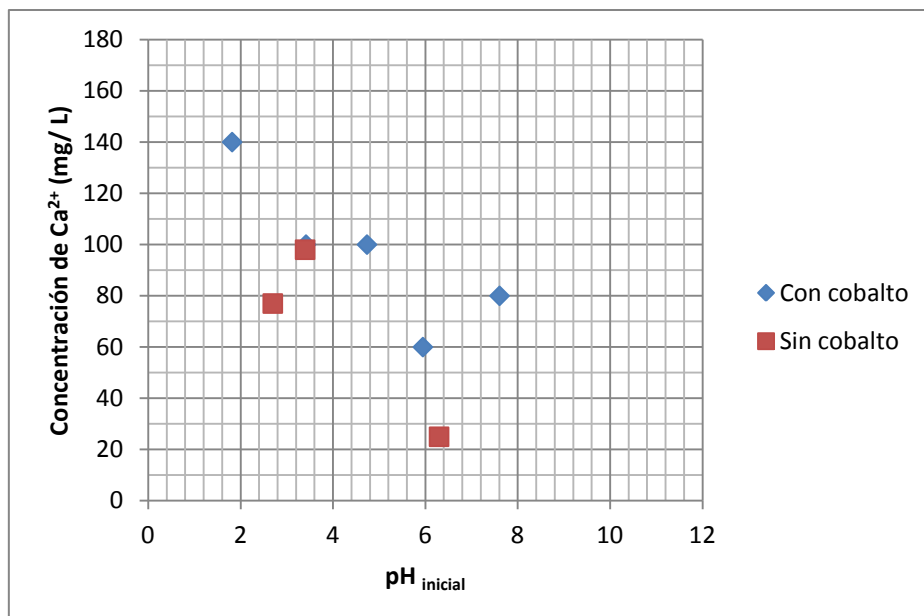


Figura A28. Concentración de Ca^{2+} en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para sepiolita (1 g/ L).

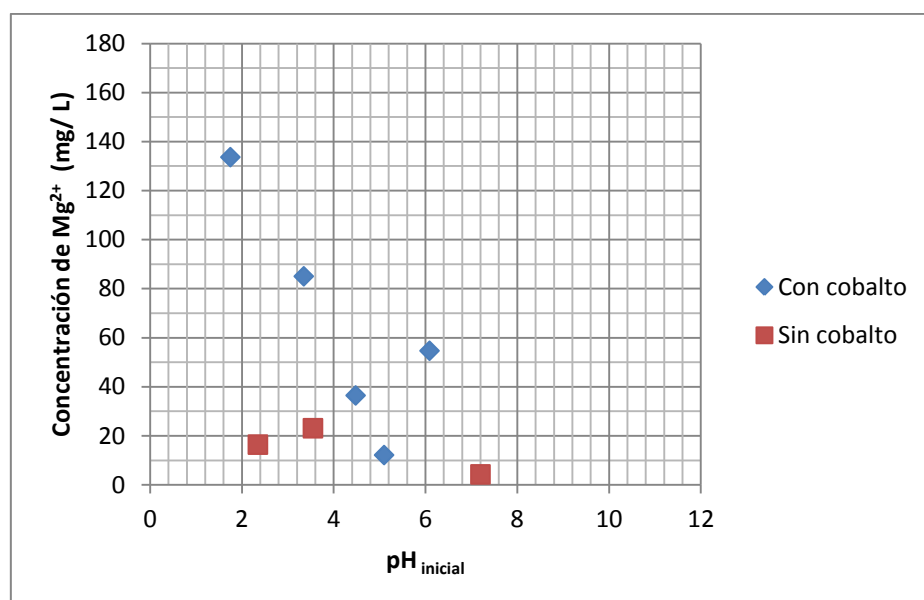


Figura A29. Concentración de Mg^{2+} en función del pH inicial y de la presencia de cobalto en disolución para sepiolita (5 g/ L).

Anexo C Métodos de análisis

C.1 Método semicuantitativo estandarizado 8078, medición del cobalto presente en disolución

El método de medición del cobalto en disolución que se usa es el método semicuantitativo estandarizado 8078 (HACH, 2014), los reactivos que se usan son:

- Disolución indicadora de Peroxiacetilnitrato 0.3 % (PAN)
- Sobres de reactante EDTA en forma de polvo
- Sobres de reactante Ftalato-fosfato en forma de polvo

Este método limita la concentración medida desde 0.01 mg/ L hasta 2.00 mg/ L de cobalto, por lo que se deberán diluir las muestras con agua desionizada antes de medirlas.

El procedimiento experimental es el siguiente, cabe destacar que para las medidas de un mismo ensayo será suficiente con preparar un solo blanco:

- Iniciar el dispositivo multiparamétrico en el programa 110 para el cobalto, la medida se realiza para una longitud de onda de 620 nm, la precisión es de 0.99–1.01 mg/L Co (con un intervalo de confianza del 95%) y la sensibilidad es de 0.01 mg/ L Co (por cada incremento de 0.010 en la absorbancia).
- Preparar el blanco llenando un primer frasco con 10 mL de agua desionizada
- Llenar un segundo frasco con 10 mL de la muestra
- Añadir el contenido de un sobre de Ftalato-fosfato a cada uno de los dos frascos
- Cerrar los frascos y agitar inmediatamente durante varias veces asegurando que todo el Ftalato-fosfato se disuelve antes de añadir la disolución indicadora PAN
- Destapar los frascos y añadir 0.5 mL de disolución indicadora PAN 0.3 % a cada uno de los frascos
- Cerrar ambos frascos e invertirlos varias veces
- Cronometrar la reacción, esta debe suceder durante tres minutos en los cuales la muestra puede cambiar desde color verde hasta rojo oscuro. El blanco debe permanecer de color amarillo
- Cuando se complete el tiempo de reacción añadir a cada uno de los frascos el contenido de un sobre de reactante EDTA
- Cerrar los frascos y agitar repetidas veces para disolver el reactante
- Limpiar el exterior de ambos frascos
- Realizar el blanco, introducir el frasco del mismo en el equipo y pulsando el botón ZERO
- Retirar el frasco del blanco, realizar la medida de la muestra introduciendo el frasco de la misma en el equipo y pulsando el botón de MEDICIÓN, el resultado se expresará como mg/ L de cobalto

Debido a que las arcillas poseen óxido de hierro (III) y este puede producir interferencias, se realizaron medidas previas de Fe^{3+} . La medida de hierro obtenida resultó mucho menor que la mínima necesaria para producirlas según se indica en el método (10 mg/L).

Se pueden producir interferencias en la medida de cobalto si en la disolución se encuentra presente alguno de los cationes que aparecen en la Tabla A5, siempre y cuando su concentración sea la mínima necesaria para ello.

Tabla A5. Cationes y su concentración mínima necesaria para que se produzcan interferencias en la medida de cobalto (Fuente: HACH).

Catión	Concentración mínima para que se produzcan interferencias
Cr^{3+}	20 mg/L
Cu^{2+}	15 mg/L
Fe^{3+}	10 mg/L. Si la muestra contiene hierro se debe asegurar que todo el polvo de Ftalato-fosfato se ha disuelto antes de añadir la disolución indicadora PAN
Fe^{2+}	Interfiere de forma directa por lo que no debe estar presente
K^{+}	500 mg/L
Mg^{2+}	400 mg/L
Mn^{2+}	25 mg/L
Cr^{6+}	40 mg/L
Mo^{6+}	60 mg/L
Pb^{2+}	20 mg/L
Na^{+}	5000 mg/L
Zn^{2+}	30 mg/L

C.2 Método de medida de Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en disolución

Método normalizado SM 2340 C para la dureza total

La sal disódica del ácido etilendiamino-tetracético (abreviadamente EDTA), forma complejos quelatos con los cationes de calcio y magnesio presentes en una solución acuosa. Si se añaden pequeñas cantidades del indicador negro de ericromo T a la solución anterior a un pH de 10.0 ± 0.1 la solución vira al color rojo vino.

Cuando todo el calcio y magnesio forman complejos quelatos con el EDTA adicionado, la solución vira al color azul, indicando el punto final de la valoración.

El procedimiento experimental es el siguiente (APHA, 1997):

- Tomar un volumen de muestra en la que se necesite menos de 15 mL de solución de EDTA 0.01M y se complete la valoración en 5 minutos después de la adición de la solución tampón.
- Diluir el volumen de muestra anterior a partir de agua destilada hasta un volumen de 50 mL.
- Añadir 1 ó 2 mL de solución tampón para alcanzar un pH de 10.0 a 10.1.
- Añadir 1 ó 2 gotas de la solución indicador negro de ericromo T.
- Valorar la muestra con solución de EDTA 0,01M hasta que el tono rojizo desaparece de la solución. El punto final de la valoración finaliza cuando la solución es de color azul.

- Cálculo de la dureza total a partir de la Ecuación A1.

$$dureza \left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right) = \frac{A \cdot 1000 \cdot 1}{mL \text{ de muestra}} \quad (\text{Ec.A1})$$

Donde: A = mL consumidos solución EDTA 0.01M valoración de la muestra (1 mg CaCO₃ equivale a 1 mL solución EDTA 0.01M).

La preparación de la solución tampón se realiza de la forma siguiente:

Disolver 1.179 g de EDTA y 644 mg de cloruro de magnesio hexahidratado (MgCl₂·6H₂O) en 50 mL de agua destilada. Añadir a esta solución 16.9 g de cloruro de amonio (NH₄Cl) y 143 mL de hidróxido de amonio concentrado (NH₄OH) y diluir a 250 mL con agua destilada.

La concentración de magnesio (Mg²⁺) se define como la diferencia entre la dureza total y la concentración de calcio (Ca²⁺), ambas expresadas como carbonato de calcio (CaCO₃), en miligramos por litro. Es decir, según la Ecuación A2.

$$magnesio \left(\frac{mg \text{ Mg}}{L} \right) = \left[dureza \text{ total } \left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right) - calcio \left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right) \right] \cdot 0.243 \quad (\text{Ec.A2})$$

Método normalizado SM 3550-Ca B para el calcio

En la titulación, el EDTA reacciona primero con los cationes de calcio libres y después con los cationes de calcio combinados con el indicador que vira del color rosa al color morado. El magnesio precipita como hidróxido y no interfiere en la determinación. Se requiere un ajuste de la solución acuosa a valorar a un pH de 12.0–13.0.

El procedimiento experimental es el que sigue (APHA, 1997):

- Toma de un volumen de muestra en la que se necesite menos de 15 mL de solución de EDTA 0,01M y se complete la valoración en 5 minutos después de la adición de la solución de NaOH 1N.
- Dilución del volumen de muestra anterior a partir de agua destilada hasta un volumen de 50 mL.
- Adición de 1 ó 2 mL de solución de NaOH 1N para alcanzar un pH de 12.0 a 13.0.
- Adición de 1 ó 2 gotas de la solución indicadora murexida.
- Valoración de la muestra con solución de EDTA 0,01M hasta que el tono rojizo desaparece de la solución. El punto final de la valoración finaliza cuando la solución es de color morado.
- Cálculo de la concentración de calcio a partir de las ecuaciones A3 y A4.

$$calcio \left(\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L} \right) = \frac{A \cdot 1000 \cdot 1}{mL \text{ de muestra}} \quad (\text{Ec.A3})$$

$$calcio \left(\frac{mg \text{ Ca}}{L} \right) = \frac{A \cdot 400.8 \cdot 1}{mL \text{ de muestra}} \quad (\text{Ec.A4})$$